

3/75

UNIVERSITÉ D'ALGER

8ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

**contribution à l'étude
de la corrosion par
l'eau de mer**

الدراسة الوطنية للعلوم والتقنية
— المكتبة —
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHÈQUE

proposé par
G. NEZZAL
Dr. Ingénieur

1975

étudié par
M. KACHA

A MES PARENTS ET AMIS.....

AVANT-PROPOS

La présente étude a été réalisée dans le laboratoire de Génie-Chimique de L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE sous la direction de Mme G.NEZZAL. Qu'elle puisse trouver ici mes remerciements et ma sincère reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'elle n'a pas manqué de me prodiguer tout au long de ce travail.

Que tous les professeurs qui ont contribué à ma formation trouvent ici ma profonde reconnaissance.

Une reconnaissance sans faille à tous ceux qui m'ont aidé.

I N T R O D U C T I O N

Depuis les temps les plus reculés où l'homme a commencé à utiliser les matériaux qui l'environnaient, son choix a principalement porté sur les métaux de par leurs propriétés exceptionnelles. Mais, il faut le souligner, l'utilisation de tels produits reste assez réduite jusque vers la fin du XIX^{ème} siècle où l'on assiste à un accroissement très net de leur consommation.

Mais, comme dans toute chose, on rencontre des avantages et des inconvénients. Les métaux sont utilisés pour leurs propriétés susceptibles d'intéresser le mécanicien, le physicien, ...; de là découlent les avantages. Mais l'envers de la médaille, c'est qu'ils se détériorent plus ou moins vite sous l'action de divers facteurs externes. Ceux-ci se présentent sous la forme de liquides corrosifs, intempéries, milieux marins, etc... Cela est très important qu'à telle enseigne 30% de la production mondiale en acier et en fonte sert seulement à remplacer les installations endommagées.

Sensibles à cette dégradation, de nombreux scientifiques et industriels se sont penchés sur ce problème; cela nous a valu d'importants ouvrages sur ces phénomènes qui constituent la corrosion. Ceux-ci ont porté tant sur l'étude morphologique de la question que sur la manière d'y remédier (du moins partiellement) afin de contrecarrer son action néfaste qui est une menace constante sur le budget de l'industrie.

Pour ma part, il sera ici question de la corrosion par l'eau de mer.

Comme tout un chacun le sait, les installations pétrolières ou autres sises au bord de la mer utilisent pour leurs circuits de réfrigération (quand réfrigération il y a) l'eau du rivage. De ce fait, il se crée un problème de corrosion tant par les ions existant en solution que par la microflore dont l'action semble loin d'être négligeable.

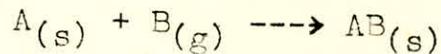
Comme l'étude de la corrosion d'un modèle industriel n'est pas un travail qui peut être effectué en un semestre, loin s'en faut, cette modeste thèse ne représente qu'une étude assez superficielle et ne peut, donc, point prétendre illustrer fidèlement la réalité. Cependant, elle nous permettra de comparer quelques métaux entre eux ainsi que de tester certains inhibiteurs.

A S P E C T T H E O R I Q U E

D'une manière générale, on peut distinguer deux sortes de corrosion : la corrosion sèche et la corrosion humide.

1. La corrosion sèche:

Il s'agit là d'une réaction hétérogène entre un métal et une phase. Elle est principalement du type chimique et s'effectue suivant le mécanisme:



On rencontre ce type dans les ~~types~~ conditions qui font surtout intervenir les hautes températures.

Pour déterminer si l'on aura une corrosion ou non, on fait appel à la thermodynamique. Néanmoins, celle-ci doit être complétée par une étude de la cinétique.

1.1. Thermodynamique:

L'affinité standard d'un métal pour un élément est définie par la variation d'enthalpie libre G_T° accompagnant la formation d'un composé entre le métal et cet élément et ce ~~xx~~ à température définie.

Cette affinité A s'écrit :

$$A = -\Delta G_T^\circ = RT \ln K_p$$

où $P_{(g)}$ est la pression du gaz.

Si $A < 0$, $\Delta G_T^\circ > 0$ la réaction est impossible.

Si $A > 0$, $\Delta G_T^\circ < 0$ " possible.

1.2. Cinétique :

Le corps gazeux qui entre en réaction avec le métal forme à la surface de celui-ci une pellicule d'un produit plus ou moins stable. Selon que cette couche est mince ou conséquente, on aura deux sortes de relation:

- Couche mince : $x = K_c C_0 t + B$

- " épaisse : $x^2 = 2DC_0 t + C$

où x: épaisseur de la pellicule

C_0 : concentration en gaz à la surface de séparation gaz/pellicule.

K_c : constante de vitesse de réaction.

D : coefficient de diffusion du gaz à travers la pellicule.

B, C : constantes.

2. La corrosion humide :

Notre problème se situe justement dans cette catégorie, c'est pour cette raison que l'on va étudier plus en détail ce type de corrosion. Les moyens d'étude dont on dispose sont la thermodynamique et la cinétique chimique.

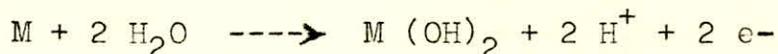
2.1. La thermodynamique :

Les métaux ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes périphériques, dès que le métal est plongé dans un électrolyte, de passer en solution sous forme d'ions les électrons restant à la surface du métal. Un équilibre s'établit entre le métal, les ions et les électrons. Cet équilibre est caractérisé par un potentiel que prend spontanément tout métal plongé dans un électrolyte.

Ce potentiel dépend du métal, de la nature de l'électrolyte, de sa concentration et de la température.

Nous pouvons dès lors dire que la corrosion humide est du type électrochimique puisqu'elle est caractérisée par l'existence d'un courant électrique.

La réaction en milieu aqueux s'écrit :



à laquelle correspond la relation :

$$E = E^\circ - 2.0,059 \text{ pH} + \frac{RT}{nF} \log \frac{(Ox)}{(Red)}$$

Si la concentration en espèces ioniques reste fixée, le potentiel variera avec le pH. On obtient alors les équations des diagrammes de Pourbaix, $E=f(\text{pH})$ que nous tracerons plus loin.

Ces diagrammes permettent de résumer le comportement prévisible thermodynamiquement possible d'un métal plongé dans une solution aqueuse.

La thermodynamique n'étant pas suffisante pour une étude complète de la corrosion, on fait appel à la cinétique.

2.2 La cinétique :

2.2.1. Mise en évidence du courant électrique :

Un métal plongé dans une solution quelconque prend un potentiel de dissolution différent du potentiel standard et la différence entre ces deux potentiels est appelée surtension. Ceci implique donc l'existence d'un courant électrique i et celui-ci mesure la vitesse de la corrosion.

2.2.2. Anode et cathode :

Il existe à proximité de l'électrode de métal une autre électrode qui peut être constituée par une impureté, une rayure, etc... Il s'y déroule un autre phénomène d'électrode. Si l'une d'elle a un potentiel supérieur à celui de l'autre, on se trouve en présence d'une cathode à un potentiel plus grand que celui de l'autre électrode qui constitue alors l'anode.

Donc nous pouvons dire que si des corps oxydants entrent en contact avec notre surface métallique, ceux-ci peuvent capter des électrons du métal et des ions de celui-ci passent en solution. D'où le phénomène de corrosion.

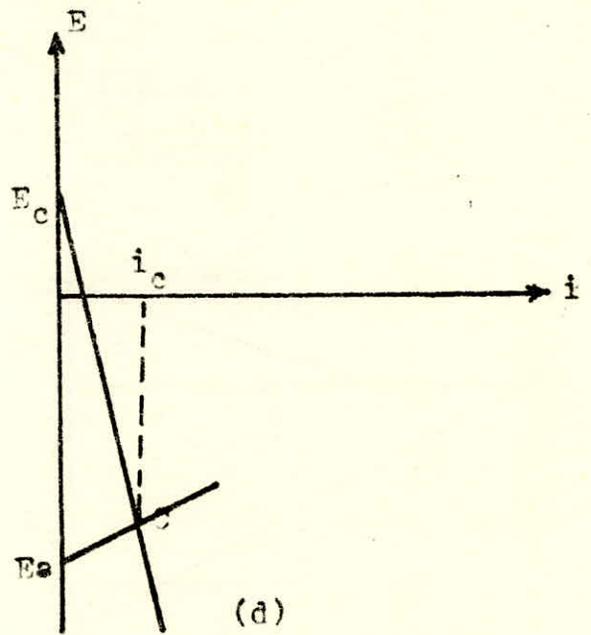
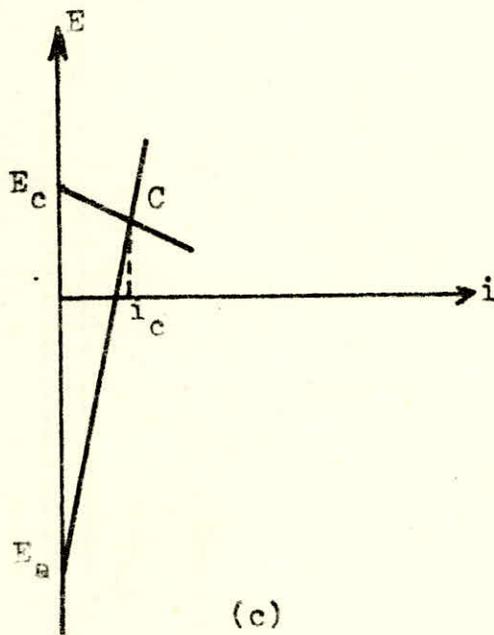
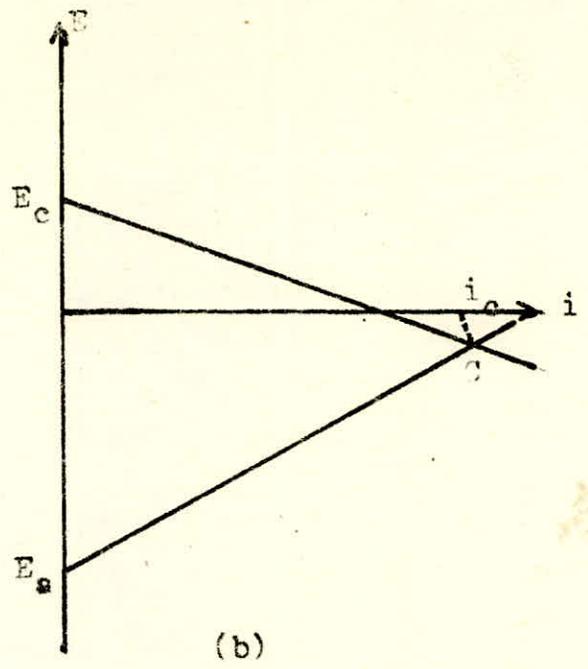
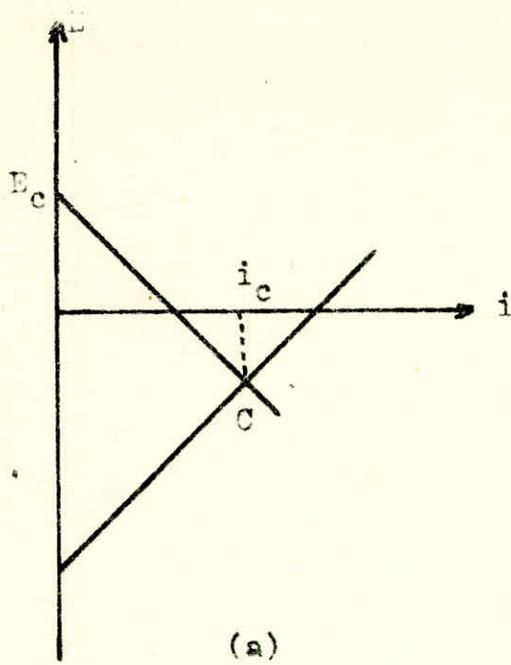
2.2.3? Polarisation:

Evans explique la corrosion électrochimique par la théorie des piles locales.

Il admet que la surface du métal se présente comme un ensemble de plages de compositions différentes qui ont alors des potentiels de dissolution différents. Ces éléments, très nombreux, forment des couples ou piles locales.

Lorsqu'un métal est, plongé dans un milieu électrolytique, les zones cathodiques prennent le potentiel d'oxydo-réduction du milieu, et les zones anodiques le potentiel irréversible d'électrode (9).

Représentons sur un diagramme intensité-potentiel les tensions E prises par les zones cathodiques en fonction du courant i et, d'autre part, celles prises par les zones anodiques.



Principaux types de courbes de polarisation (14) .

Ces courbes sont appelées courbes de polarisation.

Le métal constituant avec le milieu une pile en court-circuit, un courant important s'établit; il correspond au point C de la courbe, soit i_c (a). Si la pente des courbes est faible, la corrosion est importante; si la pente est importante, i_c est faible et la corrosion reste légère.

Il apparaît ainsi une nouvelle possibilité pour un métal de résister à la corrosion; c'est la polarisation des piles locales. Si l'une au moins des courbes de polarisation, anodique ou cathodique, a une pente assez forte, le courant de corrosion i_c , bien que non nul, a une valeur assez faible pour considérer que la corrosion est elle aussi faible.

2.2.4. Corrosion et passivation :

Le métal sera corrodé si la courbe précédente est réalisée, c'est-à-dire si dans la solution il existe un système susceptible de se réduire et dont le potentiel d'équilibre E_k est supérieur au potentiel E_a du métal.

Supposons tracée la courbe i - E . Si on a une zone où l'intensité de corrosion est élevée et si cette intensité chute brusquement et se maintient sur un certain domaine de potentiels à une valeur faible, on est alors dans le cas de la passivité du métal. Il existe alors à la surface du métal un film protecteur qui limite ce courant. Le potentiel qui correspond à une chute brusque de l'intensité est appelé potentiel de Flade. Un métal est d'autant plus aisément passivable que son potentiel de Flade tend vers les valeurs négatives de E . C'est dire l'importance de connaître ce potentiel.

D'après tout ceci, on se rend compte qu'il est nécessaire de connaître l'allure des courbes intensité-potentiel qui reflète la cinétique des réactions de corrosion.

3. Facteurs influençant la corrosion :

Un certain nombre de facteurs influencent énormément le phénomène de corrosion et il est très important de les considérer.

3.1. Concentration du réactif :

Celle-ci n'influe pas de la même manière pour tous les métaux. Ainsi, le fer est moins corrodé en solution nitrique 12 N qu'en milieu normal (6). Par contre le zinc est plus corrodé dans une solution concentrée de KCl que dans une solution normale.

3.2. pH du milieu :

D'après les diagrammes $E=f(\text{pH})$ établis par Pourbaix (5), on constate que pour la thermodynamique le pH est très important du fait qu'il détermine les zones de corrosion, de passivité ou d'immunité.

3.3. Etat de surface :

La corrosion étant le résultat de l'action que développe à la surface du métal un liquide ou un gaz, il est logique de penser que la nature de cette surface jouera un rôle important sur le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion (6). Akimov (7) fait remarquer que l'existence ne serait-ce que ~~xxx~~ d'une rayure de faible importance influe assez fortement sur la vitesse de corrosion.

3.4. Température :

La vitesse d'une réaction chimique dépend étroitement de la température étant donné que les constantes de vitesse sont de la forme

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

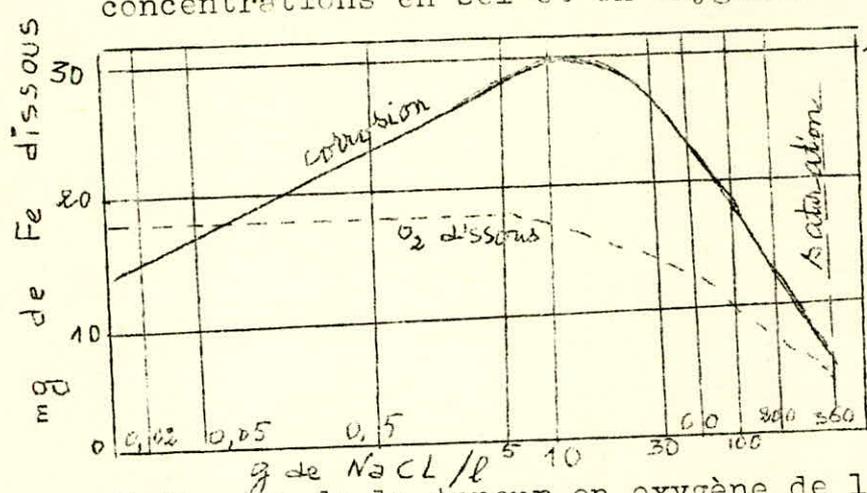
Or la corrosion n'est autre qu'une réaction chimique, il est logique de penser qu'elle sera très influencée par la température.

3.5. Oxygène dissous :

L'oxygène dissous peut augmenter ou diminuer

la corrosion selon le pH du milieu et selon la concentration à laquelle il se trouve (3).

Benard (6) donne un diagramme représentant la vitesse de corrosion de l'acier dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à différentes concentrations en sel et en oxygène.



La vitesse de Corrosion est max. pour 1 cmc. de 10 g / l de sel et 15 mg / l de O₂. l'eau de mer est moins agressive.

Influence de la teneur en oxygène de la solution aqueuse de NaCl sur la corrosion du fer (Benard)

3.6. Agitation :

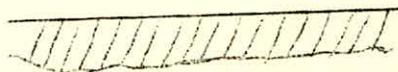
Dans le cas de solutions très agitées et aérées, l'agitation a pour effet d'augmenter la dissolution de l'oxygène et provoquer ainsi une passivation. L'agitation a pour effet d'augmenter la dissolution du métal par renouvellement de la solution proche du métal et à arracher la pellicule protectrice éventuellement formée.

4. Morphologie de la corrosion :

Comme les conséquences de la corrosion sont très différentes selon la répartition des zones détériorées, il est classique de distinguer avec Akimov et Tomashov (7) :

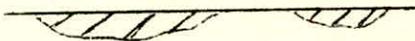
4.1. La corrosion uniforme :

On l'observe généralement sur les métaux tels que le fer, l'aluminium ou le manganèse en présence d'acides dilués.



4.2. La corrosion par plaques :

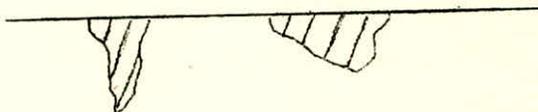
Elle est due, en général, à des différences notables dans la composition ou l'état de surface du matériau.



4.3. La corrosion profonde ou pitting :

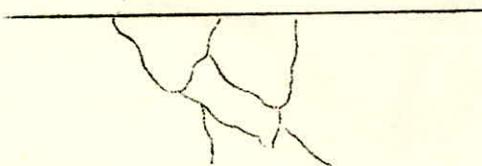
Elle a la même origine que la précédente mais en des zones plus localisées allant jusqu'à percer le métal. On la trouve dans les milieux neutres ou peu acides mais contenant des ions Cl^- .

4.4.



4.4. La corrosion fissurante ou intergranulaire :

Le métal est affecté en surface, le long d'une ligne. Le défaut peut progresser ensuite par effet d'entaille conjugué à l'effet chimique.



4.5. La corrosion sélective :

Elle n'intervient que dans le cas de solutions solides et est caractérisée par le fait que seulement l'un des constituants de l'alliage est dissout. La dézincification des laitons par l'eau de mer en fournit un exemple.

5. Conclusion :

La corrosion étant un phénomène très complexe, il est de toute nécessité de bien cerner le problème avec le maximum de moyens afin de déterminer le mode d'action et les préventions possibles.

ETUDE DES POTENTIELS D'ELECTRODE

Le problème des potentiels d'électrode qui s'établissent sur une surface métallique au contact de l'électrolyte présente une importance primordiale pour les phénomènes de corrosion.

Pour la pratique de la corrosion, il est plus important de déterminer les différences de potentiels qui s'établissent lorsqu'un régime stationnaire est atteint car ce sont elles qui déterminent l'intensité du courant de corrosion, et par conséquent, en dernière analyse, la corrosion du métal (dissolution des régions anodiques). Cependant, il ne faut pas mésestimer l'importance des potentiels initiaux car, d'une part, ce sont eux qui déterminent la différenciation en régions anodiques et cathodiques et, d'autre part, dans une certaine mesure, les potentiels en régime stationnaire.

Quels potentiels interviennent donc dans les phénomènes de corrosion ? Pour répondre à cette question, il nous faut étudier les deux types de potentiel existant ; le potentiel réversible et le potentiel ~~réversible~~ irréversible.

1. Potentiel réversible d'électrode :

En électrochimie, on a l'habitude de considérer les potentiels réversibles qui correspondent à l'équilibre entre un métal et une solution de ses propres ions. Ce potentiel est donné par la formule de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{R T}{n F} \text{Log} (a_{M^{n+}})$$

Où : E : Potentiel d'équilibre

E₀ : " normal

T : Température en °K

n : valence du métal

F : Faraday = 96453 Coulombs

(a_{Mⁿ⁺}) : Activité des ions du métal en solution.

A chaque valeur de E correspond un équilibre entre le métal et les ions correspondants. Par conséquent, une augmentation de la concentration des ions au voisinage de l'électrode se répercutera par une augmentation du potentiel. Il faut souligner aussi que ce potentiel est réversible: à une concentration donnée en ions correspond une valeur du potentiel déterminée.

Les recherches ont montré qu'il existe effectivement un échange entre le métal et la solution. Des ions quittent le métal et passent en solution tandis que d'autres ions du métal se trouvant en solution se déposent sur celui-ci. Ceci a été ^{mis en évidence} ~~permis~~ par la méthode du marquage des atomes, c'est-à-dire par l'introduction d'un isotope radioactif du métal dans lui-même.

Ce type de potentiel n'est généralement pas rencontré en corrosion où l'on a surtout affaire aux potentiels d'électrode irréversibles.

2. Potentiels d'électrode irréversibles :

Dans l'étude de la corrosion, nous ne nous trouvons généralement pas dans le cas où un métal plonge dans une solution de ses propres ions mais dans une solution d'ions étrangers.

Quels sont les potentiels que nous allons mesurer dans ce cas et à quels processus correspondent ces potentiels ?

On convient d'appeler potentiel irréversible, les potentiels des systèmes pour lesquels les conditions connues ne permettent pas de définir la nature du phénomène d'échange réversible. Dans ces cas, à chaque métal correspondent non seulement les potentiels pris par rapport à une solution de ses propres ions mais aussi les potentiels par rapport à, une solution d'ions étrangers. Ces potentiels dépendent alors aussi bien de la nature des anions et des cations que de leurs concentrations.

On constate alors que la formule de Nernst n'est plus valable dans ces conditions.

3. Mécanisme d'établissement du potentiel d'électrode :

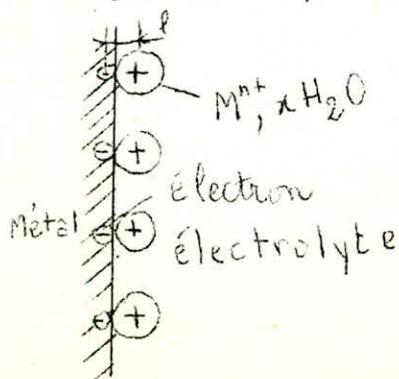
Le potentiel d'électrode est une grandeur résultant de la formation d'une couche double. On doit donc définir cette notion de couche double.

Deux charges électriques égales, mais de signes contraires disposées à une distance l l'une de l'autre constituent un dipôle. Par exemple, pour la molécule d'eau, l'extrémité positive du dipôle est constituée par les deux ions hydrogène et l'extrémité négative par l'ion oxygène.

Une double couche électrique peut être considérée comme une couche très mince (l petit) constituée par un grand nombre de ces dipôles. Son épaisseur est déterminée par ~~l'épaisseur~~ la distance séparant les charges positives des charges négatives.

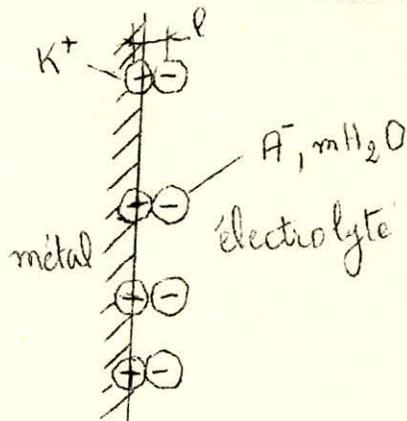
Comment se forme une double couche à la surface d'un métal ? On peut envisager trois cas :

1°) L'interaction phase liquide-phase métallique peut être telle que les forces d'hydratation soient supérieures aux forces de liaison ion-électrons dans la phase métallique. Des ions du métal passeront alors en solution sous forme hydratée. La couche double sera alors constituée par les ions en solution et les charges négatives à la surface du métal résultant du départ des ions. Il est à noter que les ions resteront très près de la surface du métal du fait de l'attraction électrostatique. Une densité relativement faible des charges assure un potentiel assez élevé. On réalise des couches doubles de ce type en plongeant dans une solution d'acide, de base ou de sel un métal tel que le fer, le zinc, le magnésium, etc...



29) Si les forces d'hydratation ne peuvent pas rompre la liaison ion-électron on a affaire à un autre type de couche double. Des cations de la solution pourront être adsorbés par la surface métallique et constituer la couche interne chargée positivement tandis que les anions excédentaires de la solution seront attirés vers la surface par effet électrostatique. La double couche ainsi formée est alors inverse de la précédente : le métal porte les charges positives et la solution les charges négatives.

Ceci est le cas par exemple de l'argent plongé dans une solution de sels de mercure.



3°) Il se peut aussi qu'aucun de ces deux cas ne puisse se présenter. La double couche éventuelle n'a plus son origine dans une interaction métal-électrolyte mais peut être due à une adsorption sur le métal d'un gaz dissous dans l'électrolyte. C'est le cas du Pt plongé dans une solution neutre; la double couche se formera grâce à l'oxygène dissous.

4. Classification électrochimique des métaux :

Dans un processus électrochimique, une anode est constituée par le métal le plus électronégatif et la cathode par le métal le plus électropositif. Ces notions d'électro-attractivité sont définies en prenant comme référence l'électrode d'hydrogène dont le potentiel est posé par définition égal à 0.

Convention

Métal	Potentiel d'électrode dans une solution à 3% de NaCl		Potentiel normal
	Valeur initiale	Valeur finale	
Ag	+ 0,24	+ 0,20	+ 0,80
Cu	+ 0,02	+ 0,05	+ 0,34
Bi	- 0,15	- 0,18	+ 0,28
Sb	- 0,12	- 0,09	+ 0,25
Pb	- 0,39	- 0,26	- 0,12
Ni	- 0,13	- 0,02	- 0,22
Fe	- 0,34	- 0,50	- 0,43
Zn	- 0,83	- 0,83	- 0,76
Al	- 0,63	- 0,63	- 1,34

Potentiers d'électrodes de quelques
métaux par rapport à des solutions
aqueuses à 3% de NaCl.

(échelle de l'électrode à hydrogène = en Volts)

[AKIMOV]

DIAGRAMMES DE POURBAIX

Ces diagrammes ont été établis pour poser un problème donné sur le plan thermodynamique et de conclure sur les possibilités de corrosion.

En abscisse, on portera le pH et en ordonnées les potentiels. On commencera d'abord par tracer les lignes exprimant l'équilibre de réduction de l'eau selon la réaction $H_2 \text{ ----- } 2 H^+ + 2 e^-$ (a) et son oxydation selon la réaction $2 H_2O \text{ ----- } O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$ (b).

Ceci fait, on représentera les lignes exprimant les domaines de prédominance des formes dissoutes considérées.

Mais ce qui nous intéresse nous c'est de tracer seulement les lignes délimitant les domaines de corrosion, de passivation et d'immunité. Pour cela, il est tout naturel de commencer par définir ces trois termes.

1°) La corrosion :

C'est un état où le métal est continuellement attaqué tant qu'il est en contact avec le milieu agressif.

2°) La passivité :

La forme la plus stable n'est pas le métal lui-même mais celui-ci peut se recouvrir d'un composé dérivé stable qui peut former un film empêchant tout contact entre le métal et la solution corrosive ou bien former un film protecteur assurant une protection plus ou moins bonne.

3°) L'immunité :

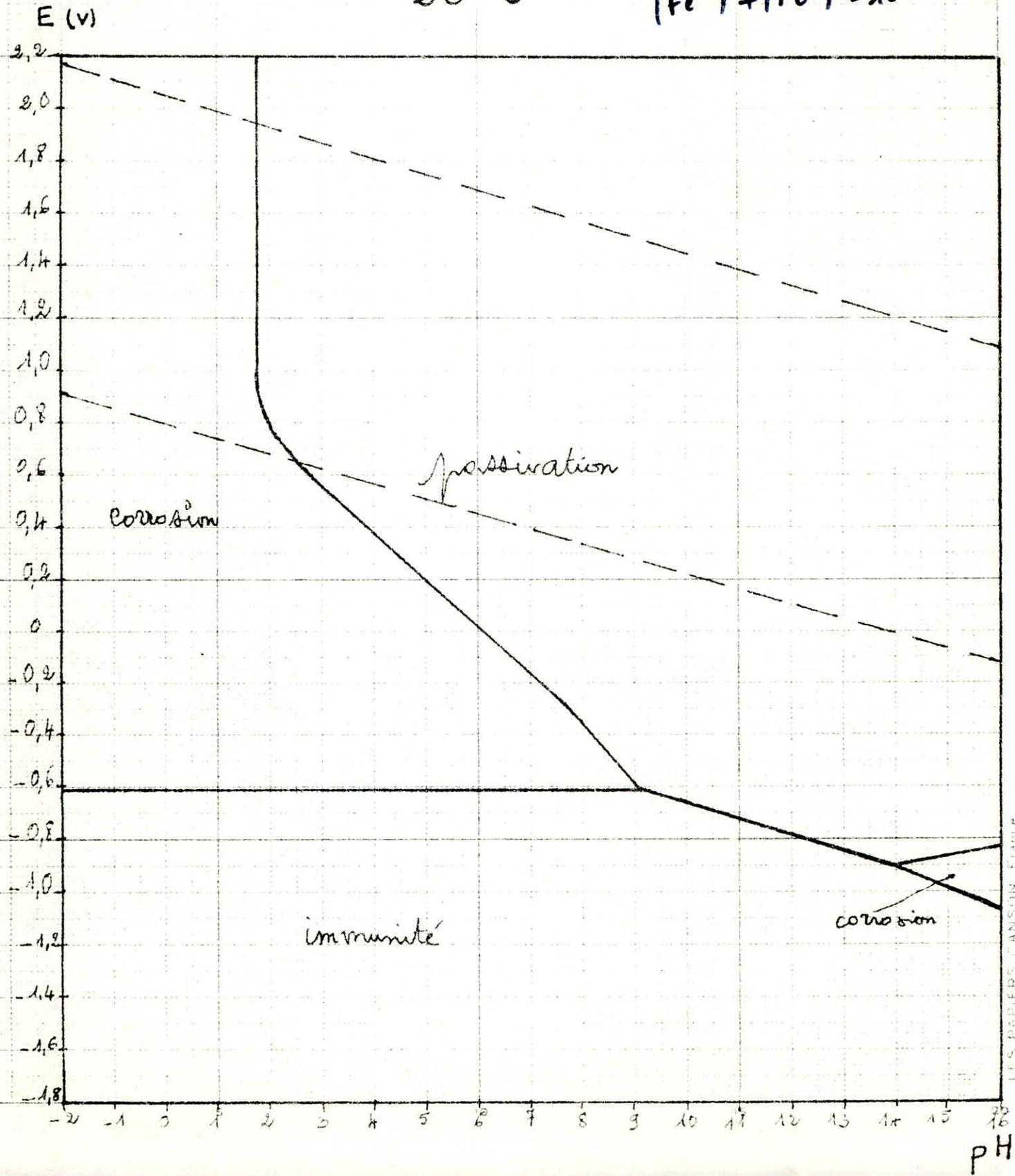
C'est un état de non-corrosion où la forme solide la plus stable est le métal lui-même. Dans ce cas, bien que présentant une surface réellement métallique, le métal n'est pas du tout attaqué car la réaction est thermodynamiquement impossible.

Partant de là, on a tracé les diagrammes relatifs au fer à l'aluminium et au cuivre. On ne les a représenté qu'à une température de 20°C car il n'y a pas une sensible différence à 40°C.

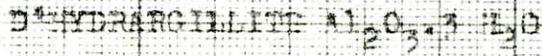
Passivation par des films
de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4

20°C

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$$

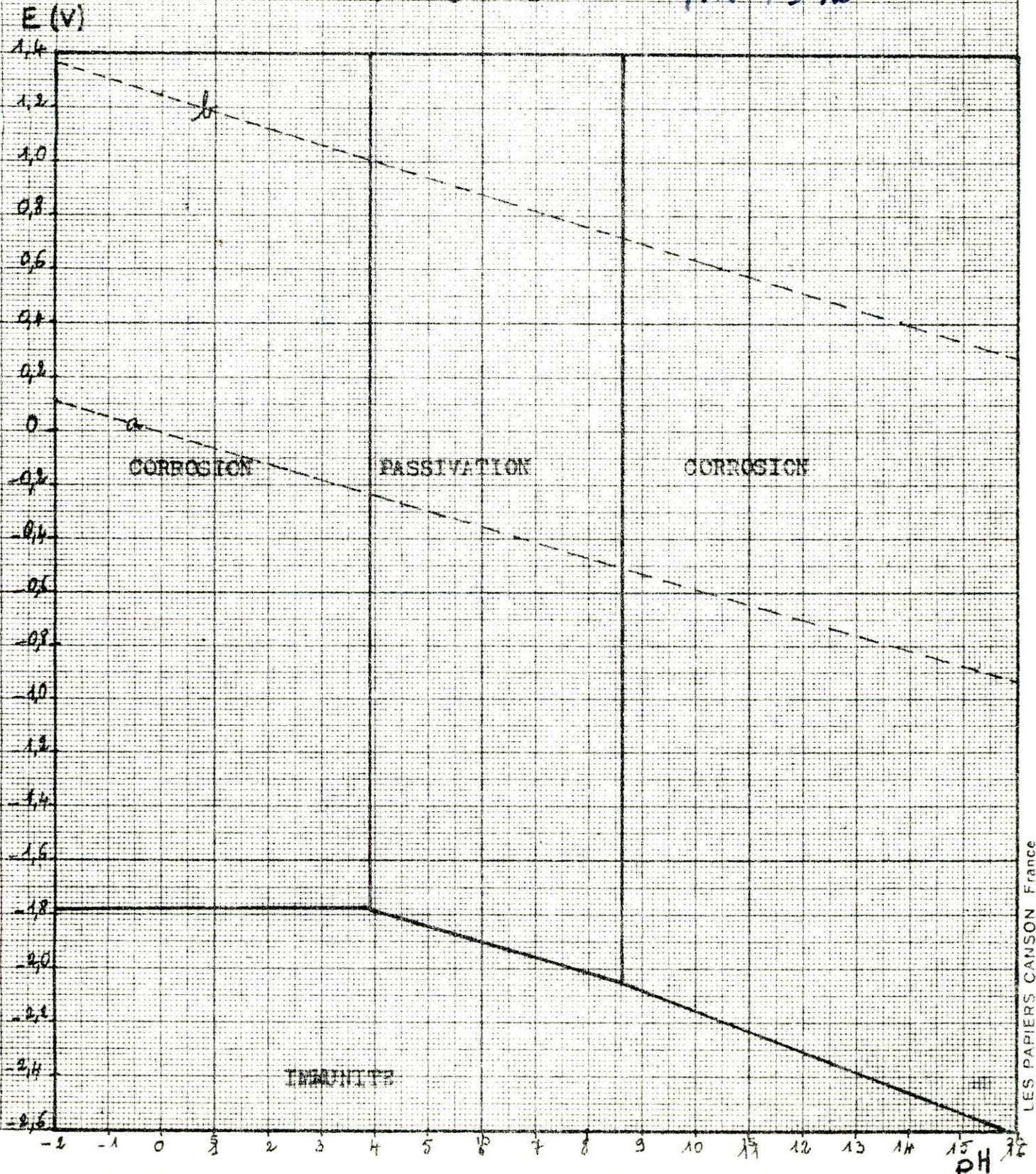


PASSIVATION DE L'ALUMINIUM PAR UN FILM



$T = 20^\circ C$

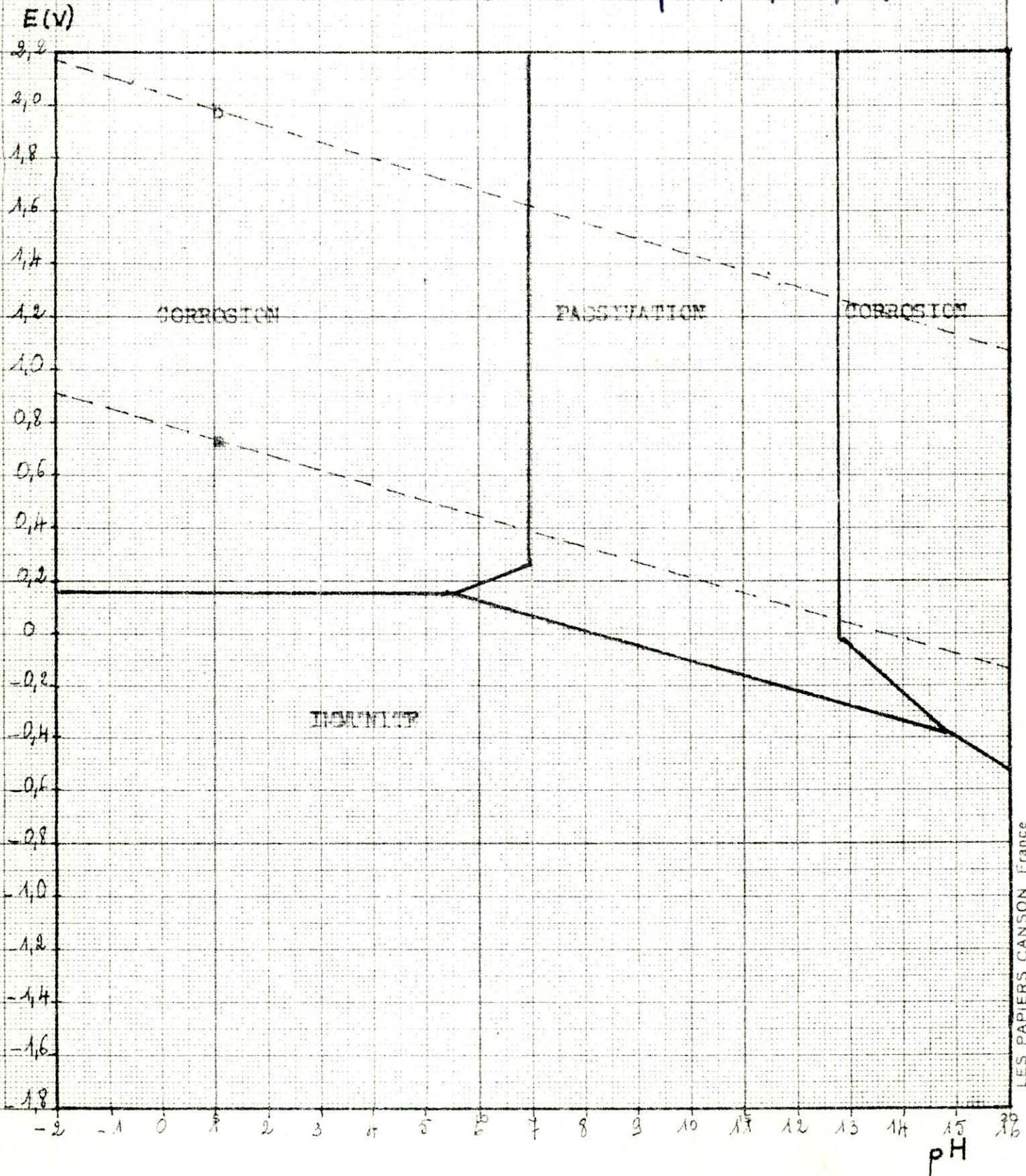
$|Al^{3+}| = 10^{-6}$



DOMAINES DE CORROSION, DE PASSIVATION
ET D'IMMUNITÉ DU CUIVRE.

20 °C

$$|Cu^+| + |Cu^{2+}| = 10^{-6}$$



CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

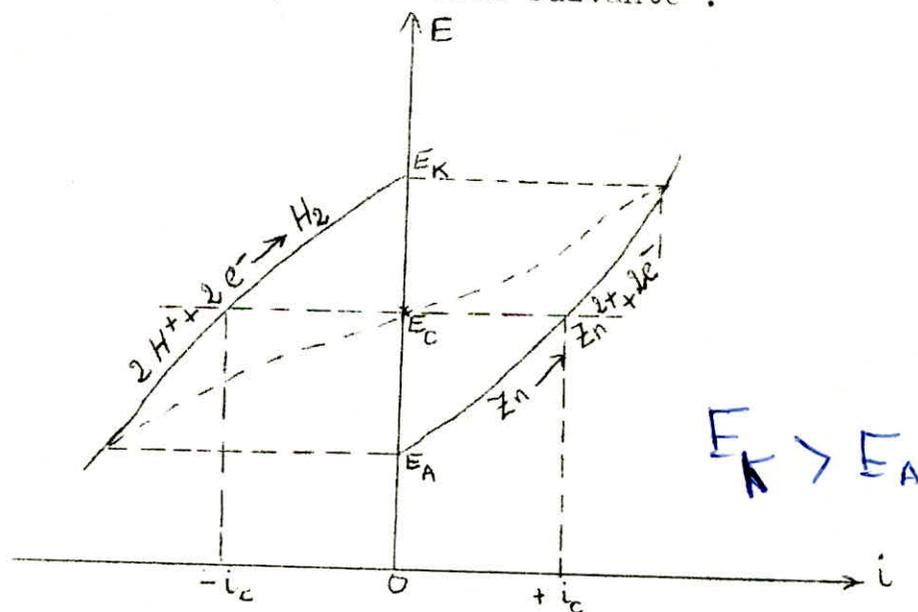
1. Considérations générales :

Considérons la réaction de dissolution du zinc dans une solution acide. On a alors deux réactions possibles :

- 1) Une réaction d'oxydation A : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$
- 2) " de réduction K : $2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$

A l'équilibre ces deux réactions donnent, séparément un potentiel à l'électrode métallique par rapport à la solution.

Si, maintenant, de l'extérieur on apporte ou prélève des électrons au système, on observe que le potentiel de l'électrode s'écarte de l'équilibre. Cet écart est appelé surtension η et augmente avec l'intensité du courant. On a alors la représentation suivante :



E_A et E_K représentent respectivement les potentiels d'équilibre de la réaction anodique d'oxydation et de la réaction cathodique de réduction. On obtient ainsi les courbes de polarisation individuelles des deux réactions.

Sur ce graphe, on peut déterminer une valeur E_C

pour laquelle les intensités des courants anodique et cathodique sont égales et opposées. Il n'est plus alors nécessaire d'apporter un courant extérieur pour que les réactions se produisent. Ce potentiel E_C est appelé potentiel de corrosion et il lui correspond un courant de corrosion i_C .

L'étude des diagrammes potentiel-pH permet de poser un problème sur le plan thermodynamique et de conclure si la corrosion est possible. La connaissance des courbes de polarisation permet de calculer la vitesse à laquelle la corrosion se poursuit.

2. Détermination des courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation individuelles ne sont pas accessibles par l'expérience qui ne donne que la variation, en fonction du potentiel de l'électrode, de l'intensité résultante, somme algébrique des intensités anodiques et cathodiques.

Cette courbe globale est déterminée différemment suivant la nature du phénomène provoquant la polarisation. On distingue trois cas :

- 1) La polarisation d'activation.
- 2) " " de concentration.
- 3) La passivation.

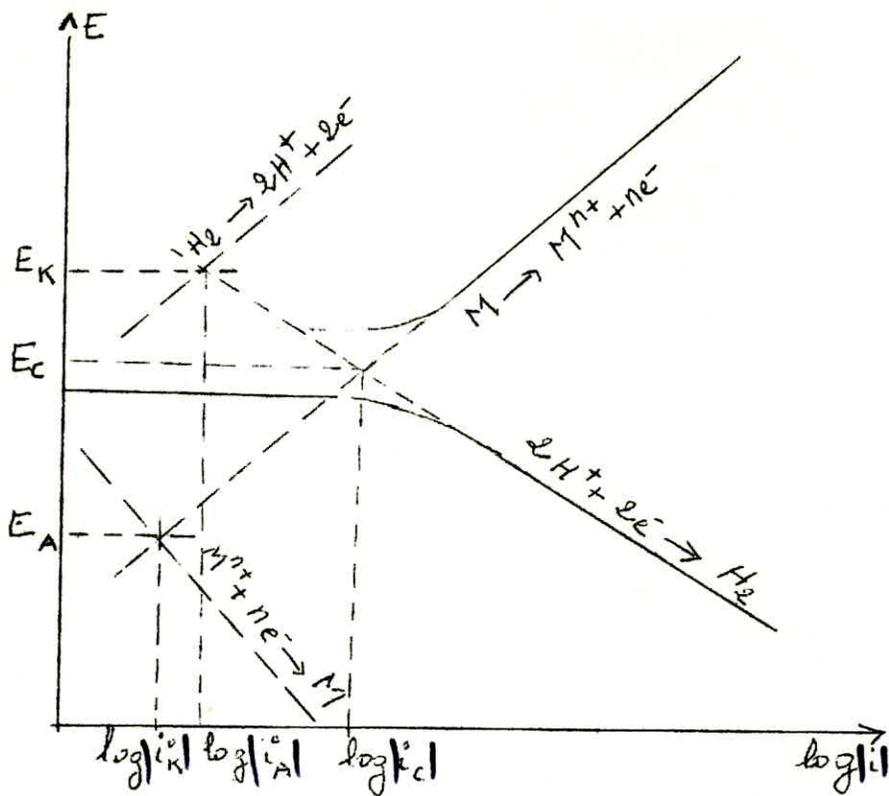
2.1. La polarisation d'activation :

Cette polarisation correspond au franchissement par les ions des niveaux d'énergie existant à l'interface métal-solution. Dans ce cas, la loi de Tafel nous donne l'expression de la surtension en fonction du courant i :

$$\eta = a + b \log i$$

a et b sont des constantes .

L'utilisation d'une représentation semi-logarithmique est plus commode et plus expressive.



On observe que la courbe présente alors deux portions rectilignes. L'extrapolation permet la détermination du potentiel E_C et du courant de corrosion i_C . A l'équilibre ($\eta=0$), l'équation de Tafel donne $\log i_0 = -\frac{a}{b}$

Cet équilibre résulte du fait que la réaction considérée est compensée par la réaction inverse. L'intensité i_0 est fonction de la vitesse de ces deux réactions ~~est~~ et est appelée courant d'échange.

2.2. Polarisation de concentration :

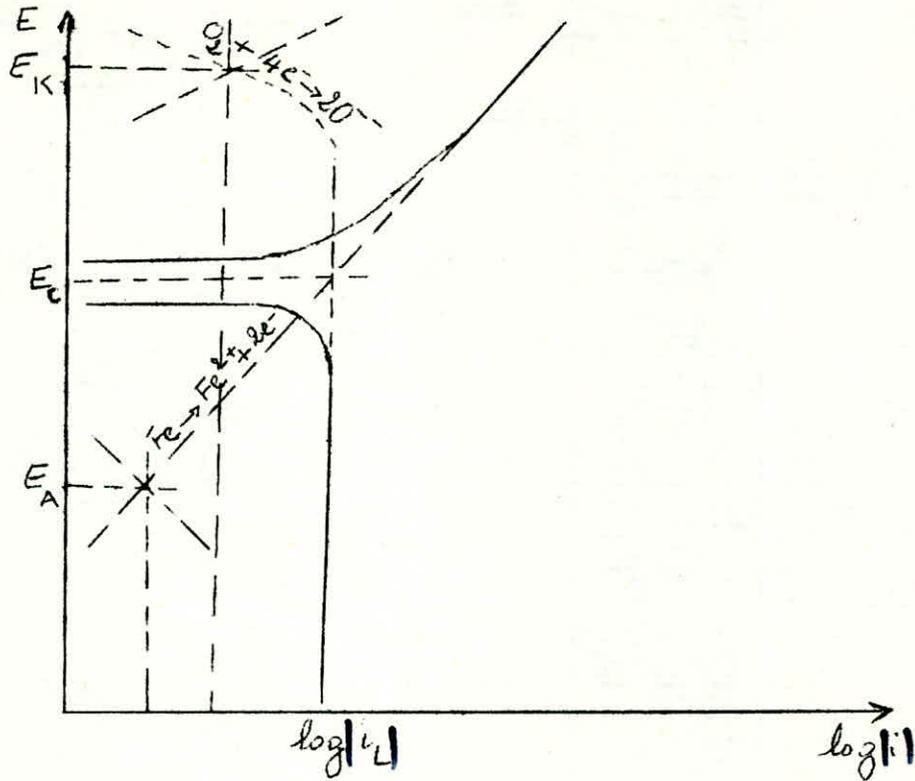
La vitesse de diffusion des ions dans la solution peut limiter celle de la réaction électrochimique. Un autre terme s'ajoute alors à la surtension d'activation : la surtension de concentration.

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc}$$

η_{conc} est donnée par

$$\eta_{conc} = \frac{1}{\beta} \text{Log} \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

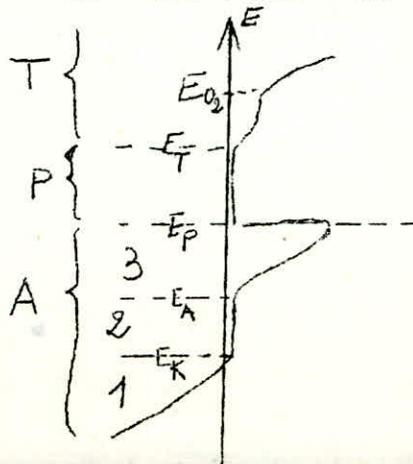
i étant le courant appliqué et i_L le courant limite de diffusion (WAGNER et TRAUD).



La figure ci-dessus donne un exemple de ce type de polarisation. Dans cet exemple c'est la réaction cathodique qui est affectée par la polarisation de concentration.

2.3. La passivation :

Il se peut que dans un certain domaine de potentiel le métal se recouvre d'une couche protectrice, l'intensité du courant de corrosion se trouve alors très fortement diminuée. Prenons le cas d'un acier au chrome au contact d'une solution d'acide sulfurique. On a la courbe de polarisation suivante.



D'après PRAZAK cité par J.HOURIEZ (15), on peut distinguer trois domaines de potentiel. Le domaine A est composé de trois parties: la partie 1 où se produit la réaction cathodique avec dégagement d'hydrogène, la partie 2 où il y a immunité totale et la partie 3 où se produit la dissolution anodique. Au-delà d'un certain potentiel E_p appelé potentiel de FLADE cette dissolution anodique diminue très fortement et là commence la passivité. Celle-ci cesse à partir du potentiel E_T , le domaine T étant appelé "transpassif". Le métal est alors de nouveau fortement attaqué et finalement on aboutit au potentiel E_{O_2} de dégagement de l'oxygène.

Il reste à signaler que le mécanisme de la passivation n'a pas encore été établi complètement mais déjà les théories émises font intervenir la formation d'oxydes sur le métal.

Sur le plan pratique, le système sera d'autant plus avantageux qu'il lui correspondra une grande zone de passivité et un potentiel de passivation faible.

PREMIERE PARTIE

CORROSION ET METHODES D'ETUDE.

CORROSION ET METHODES D'ETUDE

Dans cette partie, nous examinerons le problème de corrosion en milieu aqueux (donc corrosion humide) ainsi que les méthodes d'étude possibles et celles prévues.

1. Examen du problème:

1.1. Etude du phénomène de corrosion :

La commission n°2 du CITCE "Nomenclature et Définitions électrochimiques" définit la corrosion comme étant un ensemble de phénomènes chimiques et électrochimiques constituant la détérioration de matériaux, en général métalliques, sous l'action du milieu environnant. Par exemple, le fer plongé dans une solution aqueuse se recouvre rapidement d'une pellicule appelée rouille. Ce sont des ~~oxydes~~ ^{hydroxydes} ferreux qui sont peu adhérents; ils peuvent donc se détacher du métal et ainsi l'attaque se développe.

Une étude théorique de ce phénomène de corrosion a été exposée en annexe, elle permettra de mieux comprendre ce problème.

Il nous reste aussi à signaler les préventions possible de cette corrosion.

1.2. Préventions possibles (6) :

1.2.1. Protection par revêtements :

a) Non métalliques : On utilise essentiellement les peintures et les matières plastiques. Elles doivent être impénétrables à l'eau, et aux gaz, elles doivent avoir une grande adhérence et être stables chimiquement. Les peintures sont souvent au minium de plomb et quelquefois ce sont des peintures glycéro-phtaliques au chromate de zinc. Pour les matières plastiques, on utilise surtout le polyéthylène.

b) Métalliques : Il existe deux types de revêtement métallique suivant les places relatives qu'occupent dans la classification électrochimique le métal qui constitue le revêtement et le métal à protéger. Ainsi, dans le cas du fer, les revêtements de zinc, cadmium et aluminium sont anodiques; les revêtements de plomb, étain, nickel, cuivre sont cathodiques. Dans le cas d'un revêtement en zinc, par exemple, le fer formera la cathode et ce sera le zinc qui sera attaqué si une discontinuité apparaît dans le revêtement. Dans le cas où on revêt le fer d'une couche de nickel, par exemple ce sera le fer qui subira la conséquence d'une mauvaise protection.

1.2.2. Protection électrochimique :

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer ce problème, il faut porter le métal à un potentiel tel que le courant de corrosion ait une valeur nulle ou très faible. On envisage alors deux types de protection:

- a) Cathodique : On peut relier le métal à protéger à une électrode constituée par un métal moins électropositif qui jouera alors le rôle d'anode : c'est la protection par anode réactive ou sacrificielle. Une autre variante consiste à faire passer un courant dans la pile constituée par le métal à protéger et une électrode inerte : c'est la protection par courant imposé.
- b) Anodique : Le principe de cette méthode repose sur la propriété que possèdent ~~certain~~ certains métaux de se passiver dans un mi-

lieu donné lorsqu'ils sont parcourus par un courant anodique. Cependant l'application de cette méthode nécessite l'existence d'un palier de passivation dans la courbe intensité-potentiel. De plus l'épaisseur de la pellicule de passivation ne doit pas dépasser 100 Å. C'est de cette manière que la protection de réservoirs de 2^m contenant de l'acide sulfurique est assurée. Ces réservoirs sont en acier inoxydable et il suffit de faire passer un courant de quelques ampères pendant une fraction de seconde pour obtenir la passivation; le courant d'entretien est de l'ordre de 150 mA.

1.2.3. Les inhibiteurs de corrosion :

On appelle inhibiteur de corrosion toute substance qui, ajoutée en très petite quantité dans le réactif corrosif, permet de diminuer ou d'annuler son agressivité vis-à-vis du métal.

Ces inhibiteurs agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. On peut les classer suivant leur mode d'action.

- a) Formation d'un produit insoluble : les inhibiteurs anodiques forment sur les anodes locales avec les cations du métal un produit insoluble; l'action de NaCl sur le fer est inhibée par le phosphate de sodium en déposant du phosphate de fer sur les anodes. Les inhibiteurs cathodiques forment un hydroxyde sur les cathodes; la corrosion du fer dans l'eau de mer est stoppée par le chlorure de magnésium qui forme un dépôt de $Mg(OH)_2$.

Les inhibiteurs mixtes agissent sur les cathodes et les anodes; le bicarbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes.

- b) Formation d'un film d'oxyde sur le métal: Les chromates et les nitrites, par exemple, déterminent sur le fer ou les aciers la formation d'un film d'oxyde dont l'épaisseur est de 30 à 120 fois plus grande que celle du film d'oxyde formé spontanément à l'air.
- c) Adsorption: C'est le mode d'action essentiel des inhibiteurs organiques. Elle peut être du type chimique ou physique. L'action inhibitrice de ces corps est peut-être due à une adsorption monomoléculaire. Les principaux inhibiteurs organiques sont les amines grasses et leurs dérivés, les sels d'ammonium quaternaire, les amidamines, les éthanolamines, les aldéhydes, les alcools, les thiourées, les mercaptans.

On a ainsi décrit toutes les préventions possibles mais avant d'en arriver là il est nécessaire de faire une étude afin de déterminer le type d'inhibiteur adéquat.

2. Méthodes d'étude :

Avant de commencer une étude de corrosion, il est de toute instance de considérer toutes les méthodes existantes et de choisir celles qui sont applicables dans la limite des moyens.

2.1. Méthodes possibles :

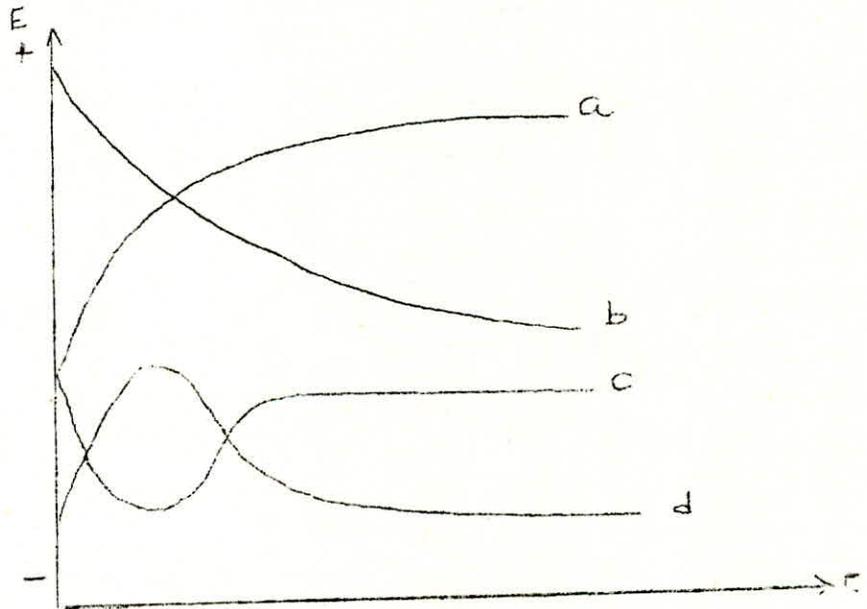
Il est d'usage de considérer les méthodes électrochimiques et les méthodes non électrochimiques. Il est évident que l'utilisation complémentaire de ces

deux types de méthodes n'en sera que plus bénéfique.

2.1.1. Méthodes électrochimiques:

a) Tracé des courbes $E=f(t)$: Akimov (7) a montré qu'il n'existe aucune relation directe entre les potentiels mesurés et la vitesse de la corrosion. Aussi la mesure des potentiels ne doit en aucun cas être considérée comme étant une méthode d'expression de la résistance à la corrosion. Cependant on ne doit pas négliger l'importance indéniable que prend cette détermination des potentiels dans l'interprétation du phénomène de corrosion.

Benard (6) donne quatre types d'évolution du potentiel en fonction du temps:



Principales formes de courbes $E=f(t)$

Interprétation :

a) Le potentiel devient de plus en plus positif. Il y a passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion stable et protecteur. C'est le cas du fer plongé dans HNO_3 .

- b) Le potentiel devient de plus en plus négatif. Il y a attaque continue du métal. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution de soude.
- c) Le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a attaque suivie de passivation. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution de HNO_3 à 10 ou 20%.
- d) Le potentiel devient de plus en plus positif puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion le métal est recouvert d'une couche protectrice. Celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long puis est détruite.

2) Tracé des courbes Intensité-potentiel: Ces courbes complètent utilement les courbes $E=f(t)$ et permettent de lever tout \acute{e} quivoque sur le comportement d'un métal donné en présence d'un électrolyte quelconque. Ce relevé de courbes peut se faire de deux façons :

- Soit en imposant le courant i et en relevant le potentiel E .
- Soit en imposant un potentiel E et en mesurant le courant i .

Des appareils spéciaux permettent de relever directement le courant i par un balayage automatique des potentiels.

2.1.2. Méthodes non électrochimiques :

1) Dosage des ions en solution : Ceci peut se faire de plusieurs manières:

- a) Par spectroscopie d'absorption atomique: la sensibilité est de l'ordre du ppm.

- b) Par colorimétrie : elle permet la détection d'une concentration de 1mg/l.
- c) Par polarographie : la sensibilité est de l'ordre du ppm *dans certains cas.*
- 2) Mesure de la perte de poids : l'échantillon est pesé avant et après l'expérience. On détermine dès lors la perte de poids.

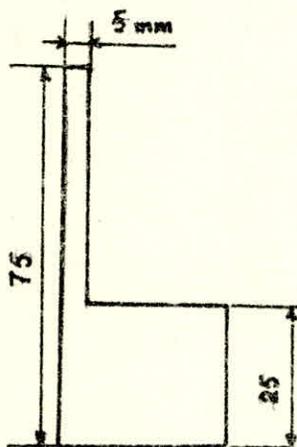
2.2. Méthodes prévues :

Il aurait été très intéressant d'utiliser toutes les méthodes précitées, malheureusement des difficultés n'ont pas manqué de se manifester et les seules employées sont les suivantes :

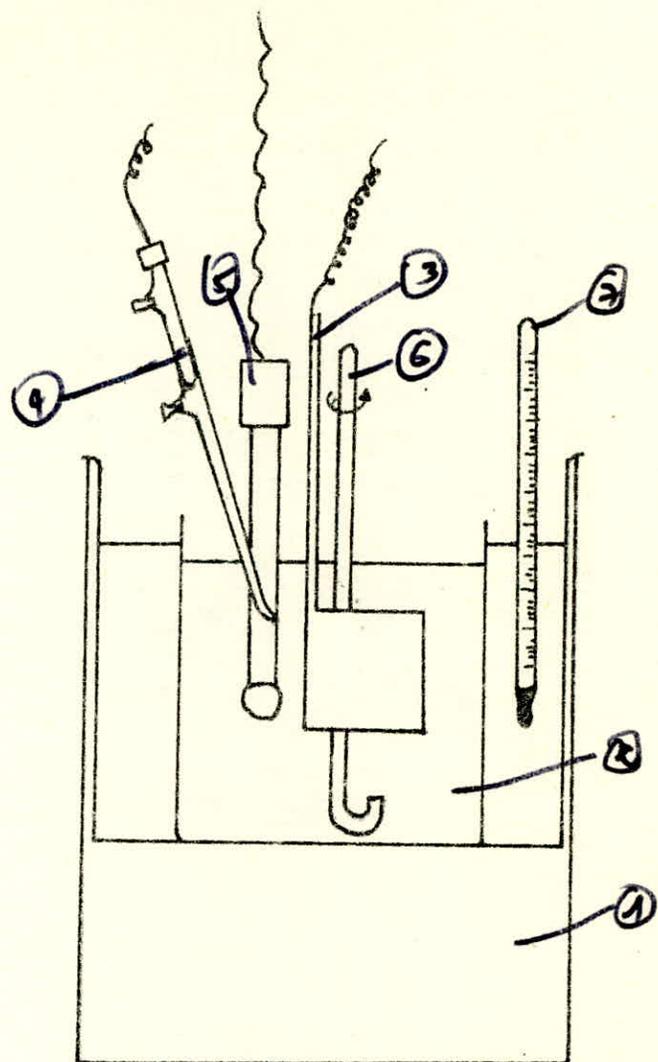
2.2.1. Méthodes électrochimiques :

1) Tracé des courbes $E=f(t)$:

- a) Préparation des éprouvettes (3) : les éprouvettes sont découpées dans des feuilles d'acier inoxydable 18/8, de cuivre et d'aluminium d'épaisseur 1mm. (voir fig.). Elles sont polies au papier métallographique n° 180 à n° 800 et à la pâte à diamant de 10,7,3 microns. Elles sont ensuite dégraissées à l'alcool éthylique et séchées à l'acétone. Puis on réalise une attaque acide pendant une heure dans HCl 10%. Les arêtes sont protégées avec une résine telle que l'araldite afin d'éviter des éventuels effets de bord.
- b) Cellule de travail : puisqu'on ne travaille pas à l'abri de l'air, on a donc utilisé un bécher de 1l afin de respecter un rapport (volume de solution) / (surface de l'éprouvette) = 55 cm (3). Le montage des différents composants est représenté sur la figure .



1.a Eprouvette pour le tracé des courbes $E=f(t)$.



1.b Montage pour l'étude $E=f(t)$.

- 1) Bain thermostaté.
- 2) Bêcher de travail.
- 3) Eprouvette.
- 4) Electrode au calomel.
- 5) " à boule de verre.
- 6) Agitateur.
- 7) Thermomètre.

c) Conduite des essais : Pour la préparation des différentes solutions, on se référera à la documentation (1) pour prendre connaissance de la composition chimique. On étudiera la corrosion des éprouvettes dans les solutions suivantes :

- NaCl + KCl
- NaCl + KCl + MgCl₂
- NaCl + KCl + MgCl₂ + CaSO₄ + MgSO₄ + K₂SO₄
- NaCl + KCl + MgCl₂ + CaSO₄ + MgSO₄ + K₂SO₄ + Ca(HCO₃)₂

Ceci, est nécessaire si l'on veut étudier l'influence éventuelle des différents ions.

Les solutions préparées, on en transvase dans la cellule de travail environ 690 cm³ afin de respecter le rapport (volume ~~de~~ de la solution) / (surface utile de l'éprouvette) défini plus haut égal à 55 cm.

On plonge l'éprouvette et les électrodes de verre et au calomel en ayant soin de placer l'électrode de référence le plus près possible de l'éprouvette pour éviter de fausser les valeurs, erreur qui serait due à la résistance de la portion d'électrolyte située entre la référence et l'éprouvette.

On commence à relever les potentiels au moment même où le contact est réalisé entre la solution et l'éprouvette. A partir de ce moment-là, on relèvera les valeurs à 1mn, 10mn, 30mn, ; ; ;

du début des expériences. On relèvera de même les valeurs de pH. On arrêtera les expériences quand on aura atteint un palier ou éventuellement après un temps assez long si aucun palier ne se présente.

Remarque : on prendra soin de noter le signe des potentiels.

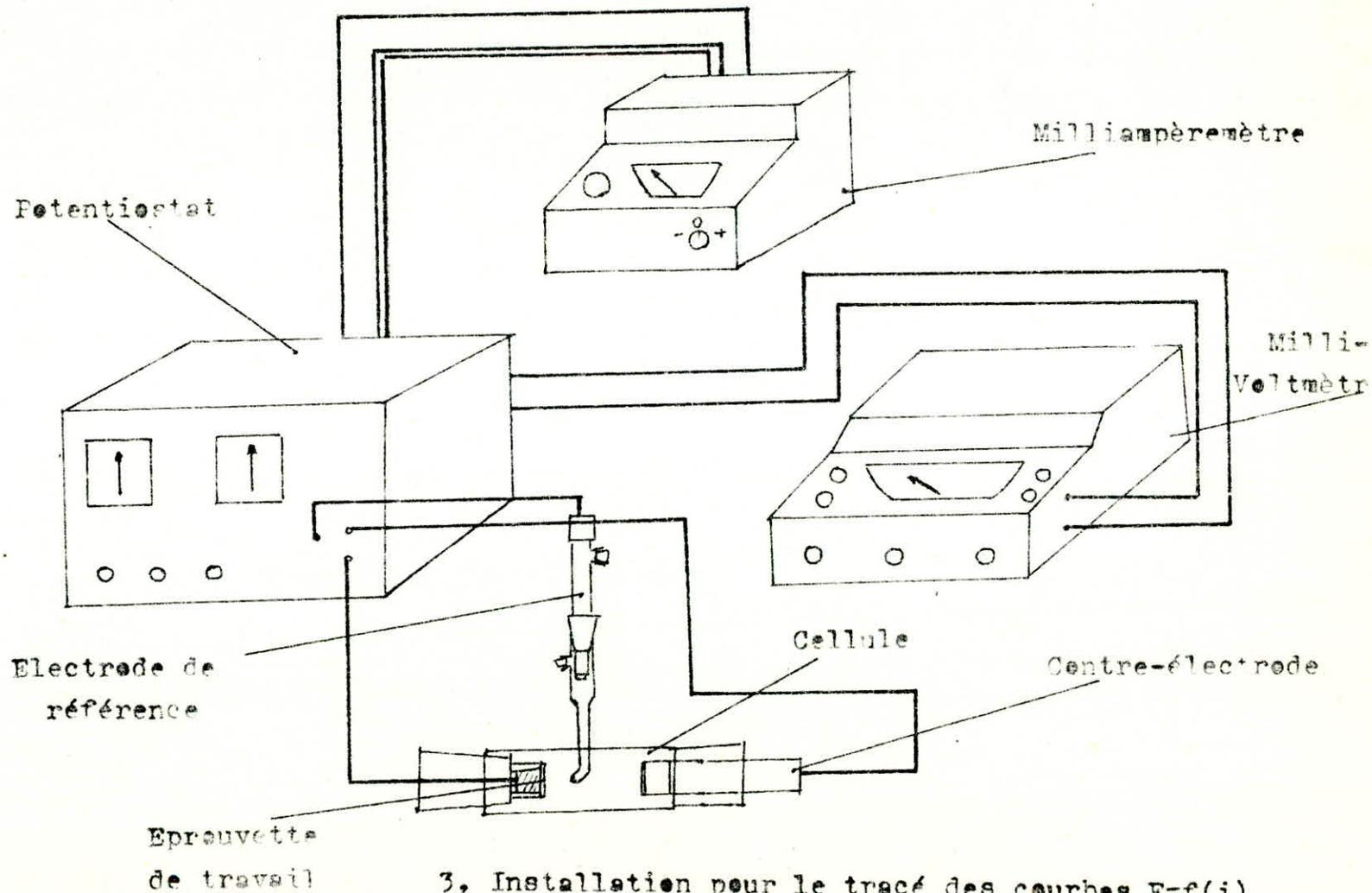
2) Tracé des courbes $E=f(i)$ ou $E=f(\log i)$:

a) Préparation des éprouvettes (3) : Les éprouvettes sont du type circulaire et ont un diamètre de 1 cm et une épaisseur de 1 mm. Elles sont fixées sur une résine Mercaprex qui durcit à l'air et sont alors traitées comme les éprouvettes servant au tracé des courbes $E=f(t)$.

b) Cellule de travail : Elle est de forme cylindrique et comporte trois ouvertures pour l'insertion des électrodes, une pour l'introduction de l'électrolyte et une autre pour un barbotage éventuel de gaz. Ses références seront données dans un tableau annexe.

c) Conduite des essais : Les solutions sont les mêmes que les précédentes.

On introduit l'éprouvette dans la cellule; on y installe aussi l'électrode de référence qui est au calomel dans notre cas; on insère aussi là contre-électrode de platine. On utilise la méthode potentiocinétique, c'est-à-dire que l'on applique un potentiel à l'aide d'un potentiostat et on relève l'intensité i du courant qui circule entre le métal et la contre-électrode de platine. On relève ainsi plusieurs valeurs



3. Installation pour le tracé des courbes $E=f(i)$

de i en fonction de T . Les courbes $E=f(i)$ n'étant pas assez claires, on préfère tracer les courbes $E=f(\log i)$.

Le montage servant au relevé de ces courbes est représenté sur le graphique 3 ; l'électrode de travail ainsi que la cellule sont représentées sur le schéma 2.

2.2.2. Méthodes non électrochimiques :

1) Pesée des éprouvettes :

Avant utilisation, on pèse l'éprouvette préalablement séchée à 40°C dans une étuve pendant une heure.

Après utilisation, les éprouvettes sont nettoyées avec une solution de H_2SO_4 à 10% additionnée de 0,5 % de thiourée comme inhibiteur de décapage. Ceci fait, on détermine la perte de poids par une autre pesée.

Toutefois, il se peut que la perte de poids indiquée par cette méthode ne sera pas la même que celle qui sera donnée par la méthode des dosages que nous utiliserons aussi.

2) Dosage d'échantillons :

Comme les concentrations ne sont pas très importantes, les méthodes classiques ne sont guère utilisables et l'on doit faire appel aux méthodes de dosage de traces telles que l'absorption atomique, ...

Le dosage à l'aide de l'UV-Visible a été prévu mais n'a pu être mis en oeuvre à cause de la déféctuosité de l'appareil.

On a utilisé l'absorption atomique mais seulement pour le cas du cuivre. Cet appareil nécessite un étalonnage préalable grâce à des solutions de cuivre de concentrations connues.

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS ET INTERPRETATION

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

1. Méthodes utilisées :

1.1. Métaux étudiés :

On étudie l'acier inoxydable 18/8 ,le cuivre et l'aluminium.

Passons rapidement en revue les différents travaux antérieurs consacrés à ces métaux.

1.1.1. Acier inoxydable 18/8 :

Les aciers inoxydables austénitiques du type 18/8 sont sensibles à la corrosion par piqures en présence de chlorures. L'addition de 3 à 4% de molybdène diminue fortement cette sensibilité (1).

Bénard (6) montre la précipitation de carbure de chrome aux joints de grains après traitement de sensibilisation. Il démontre une corrosion intergranulaire par l'existence de trois phases possédant chacune son propre potentiel de dissolution. Il en conclut par une mise en cause de la présence du carbone dans les aciers inoxydables 18/8 propice à la corrosion intergranulaire.

1.1.2. Cuivre :

C'est l'un des plus utilisés pour résister à l'action de l'eau de mer en mouvement.

La résistance à la corrosion des tubes de condenseurs et d'échangeurs dépend d'un mince film protecteur qui se forme naturellement dans l'eau de mer propre par une faible attaque généralisée et uniforme du tube.

Dans l'eau de mer tranquille ou coulant à moins de 0,30 m/sec, la corrosion est uniforme avec une légère tendance à la pi-

gure et à la corrosion dans les interstices.

Cependant le cuivre ne résiste pas à l'eau de mer circulant à des vitesses supérieures à 0,60 m/sec.(1).

1.1.3. Aluminium :

L'ouvrage "Chimie, Génie-Chimique", Techniques de l'ingénieur, T.IV nous indique que les échangeurs en aluminium sont utilisés dans l'industrie du pétrole et que l'on peut utiliser l'eau de mer comme fluide réfrigérant.

1.2. Appareillage et réactifs :

1.2.1. Appareillage :

- a) Millivoltmètre électronique Tacussel, type S 60, à impédance d'entrée = 10^{12} ohm.
- b) pH-mètre Tacussel, type TS 70 NS.
- c) Potentiostat type PRT 20XZ .
- d) Milliampèremètre
- e) Spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A403.
- f) Moteur à vitesse réglable muni d'un agitateur en verre.
- g) Bain thermorégulé.
- h) Balance de précision au 1/10000 g .
- i) Verrerie : ballons, bécher, pipettes, etc...

1.2.2. Réactifs :

Tous les produits sont nécessairement purs pour analyse. Ce sont les suivants : NaCl, KCl, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄, K₂SO₄, Ca(HCO₃)₂ pour la préparation des différentes solutions corrosives ; Triéthanolamine, Dodécylamine, 2-Mercapto Benzothiazole, résine époxy russe type E-40 pour les essais d'inhibiteurs ; CuSO₄, FeCl₂ pour l'étalonnage de l'appareil d'absorption atomique.

Il est absolument nécessaire que ~~l'eau~~ l'eau utilisée soit débarassée au maximum des ions existant.

1.3. Mise en marche et tracé des courbes :

Pour le tracé des courbes $E=f(t)$, on prendra soin de noter le temps et les valeurs du potentiel et du pH. Il n'y a pas eu de difficultés notables dans la conduite de ces essais.

Pour le dosage des échantillons et le tracé des courbes $E-i$, des difficultés n'ont pas manqué de se manifester du fait de la déficience de certains appareils.

2. Résultats :

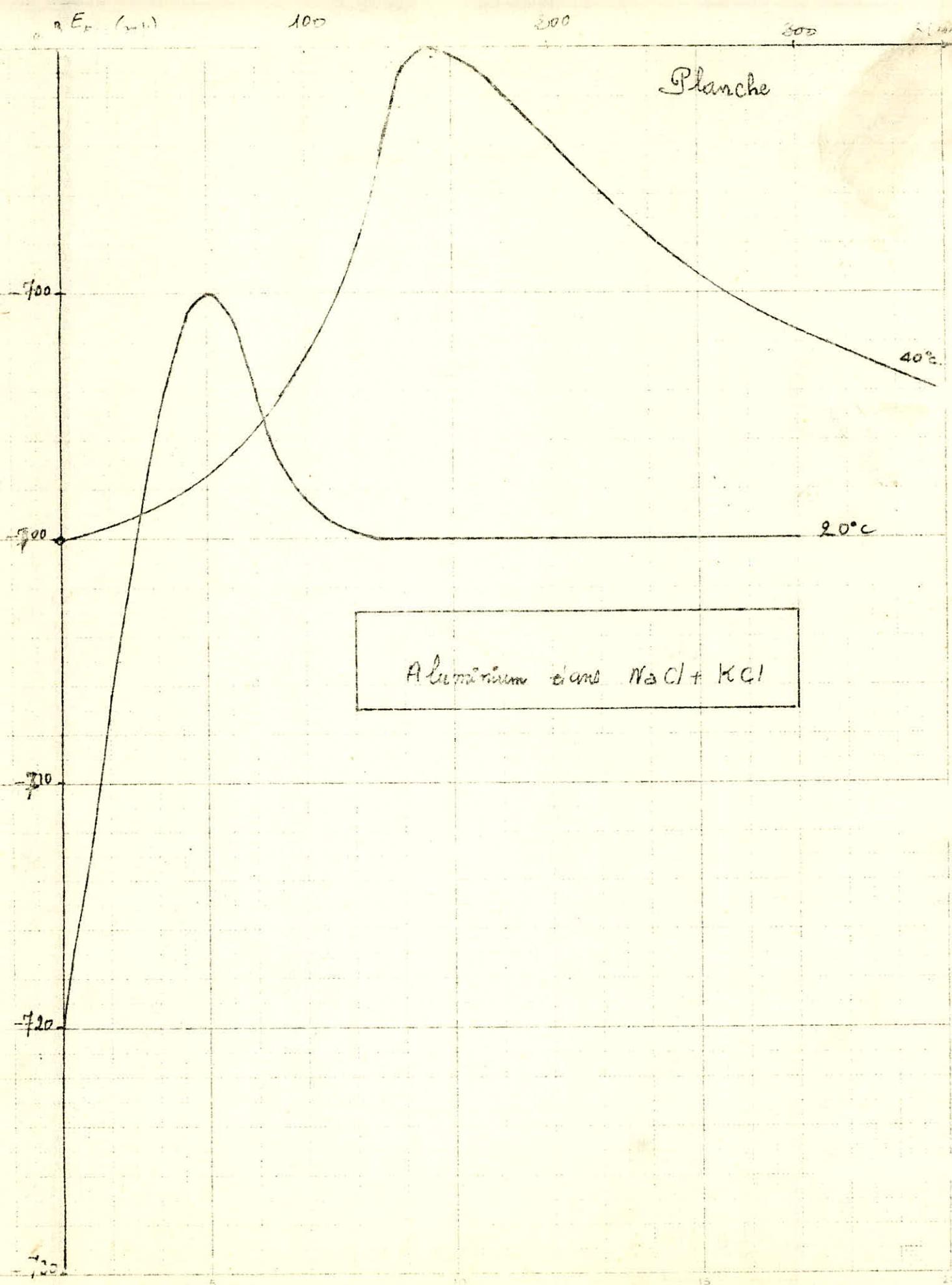
Bien que les essais n'ont pas été menés en ~~xxx~~ même temps, on a néanmoins groupé les résultats $E=f(t)$ et $E-i$. Ceci nous permet d'avoir côte-à-côte les résultats thermodynamiques et ceux relatifs à la cinétique. On aura ainsi une conclusion plus évidente quant aux phénomènes qui se sont produits.

3. Interprétation :

L'interprétation des courbes, surtout celles relatives aux expériences $E=f(t)$ n'est pas chose aisée en soi loin s'en faut. Toutefois, nous essayerons de le faire logiquement en nous basant sur des éléments de chimie analytiques, d'électrochimie mais aussi sur des résultats de travaux antérieurs et des réflexions personnelles.

On interprétera alors ces courbes globalement pour chaque métal en insistant sur les cas particuliers.

Cependant, des points resteront peut-être obscurs, seule une étude plus poussée pourra y remédier.



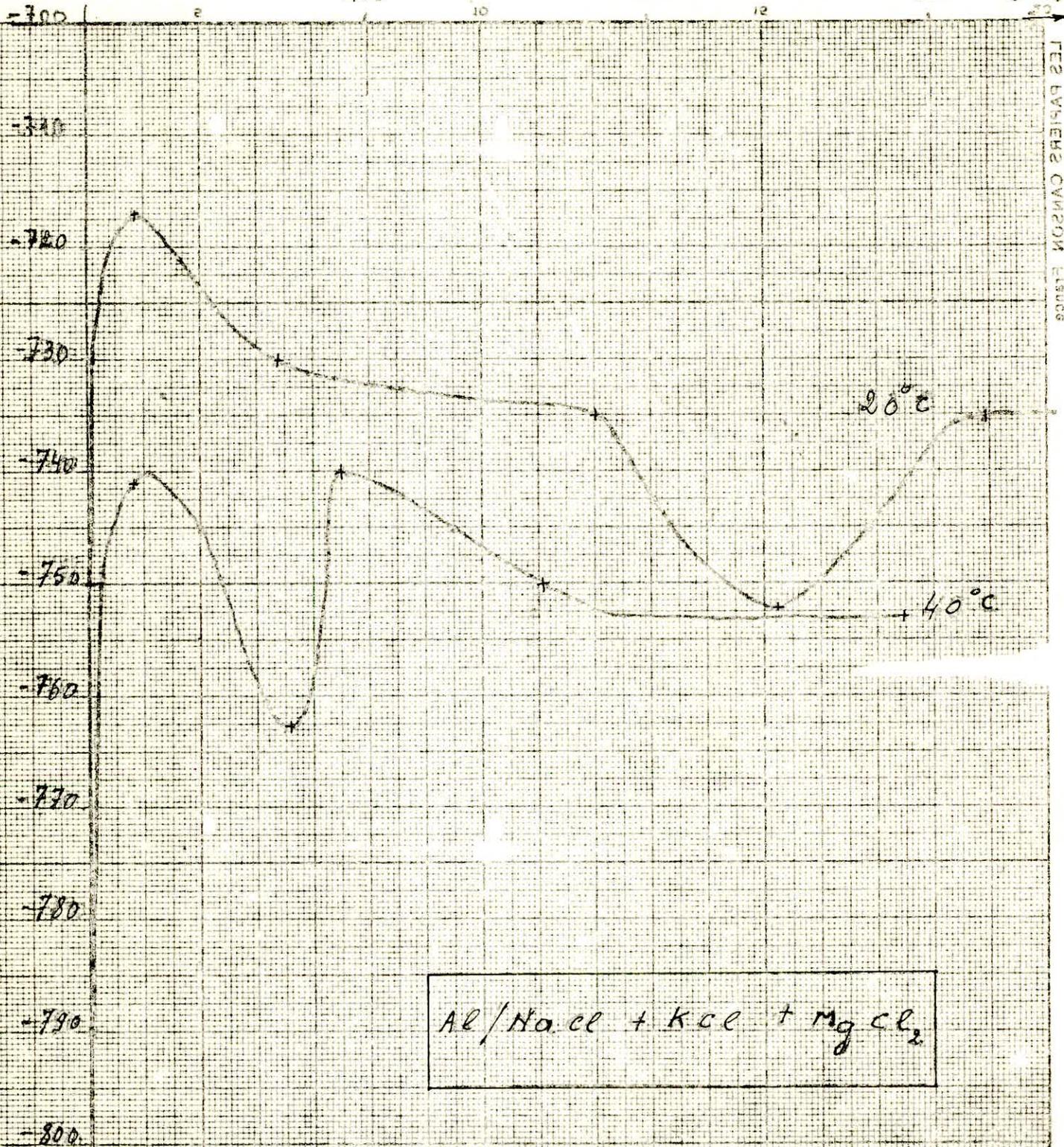
Aluminium dans NaCl + KCl

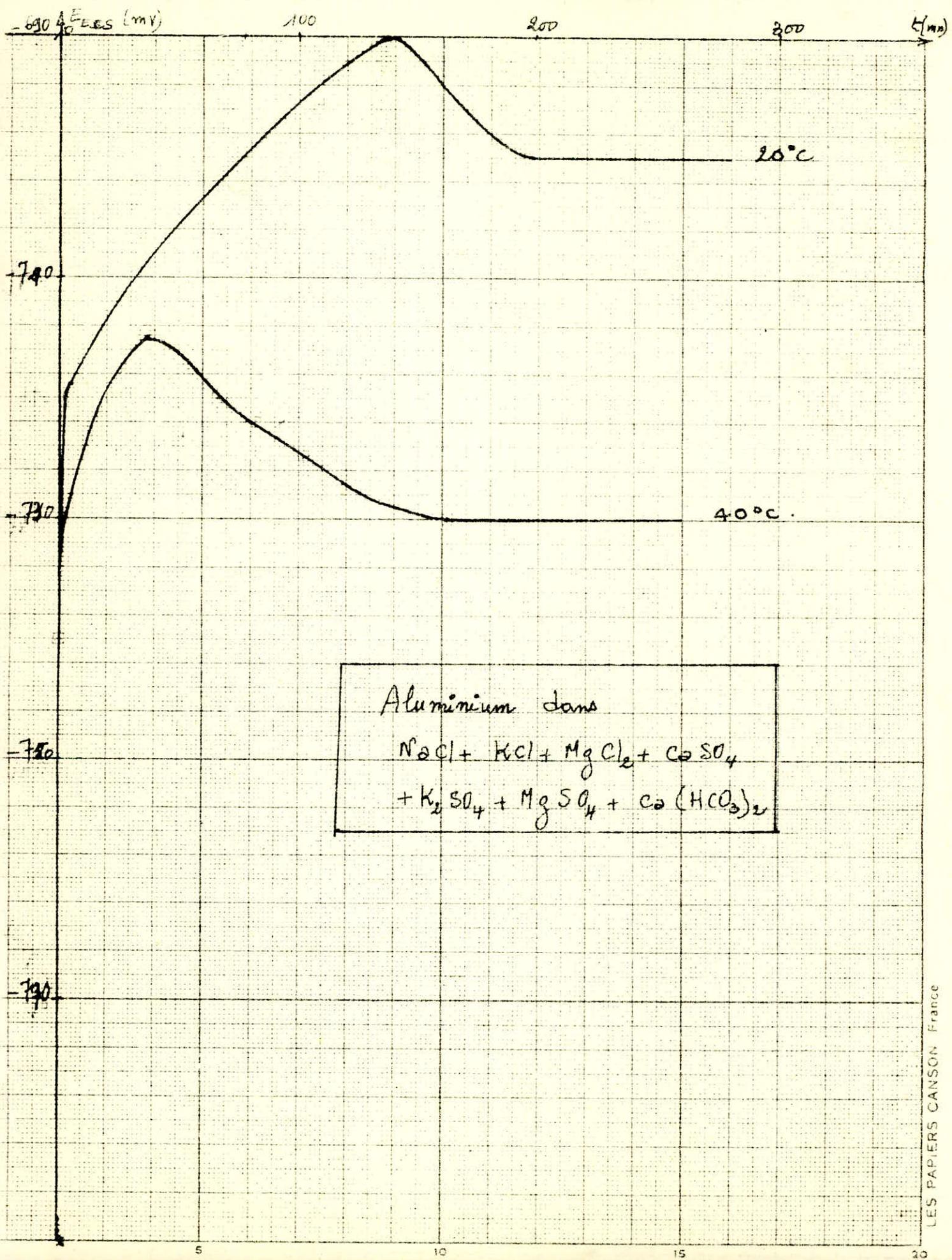
Planche

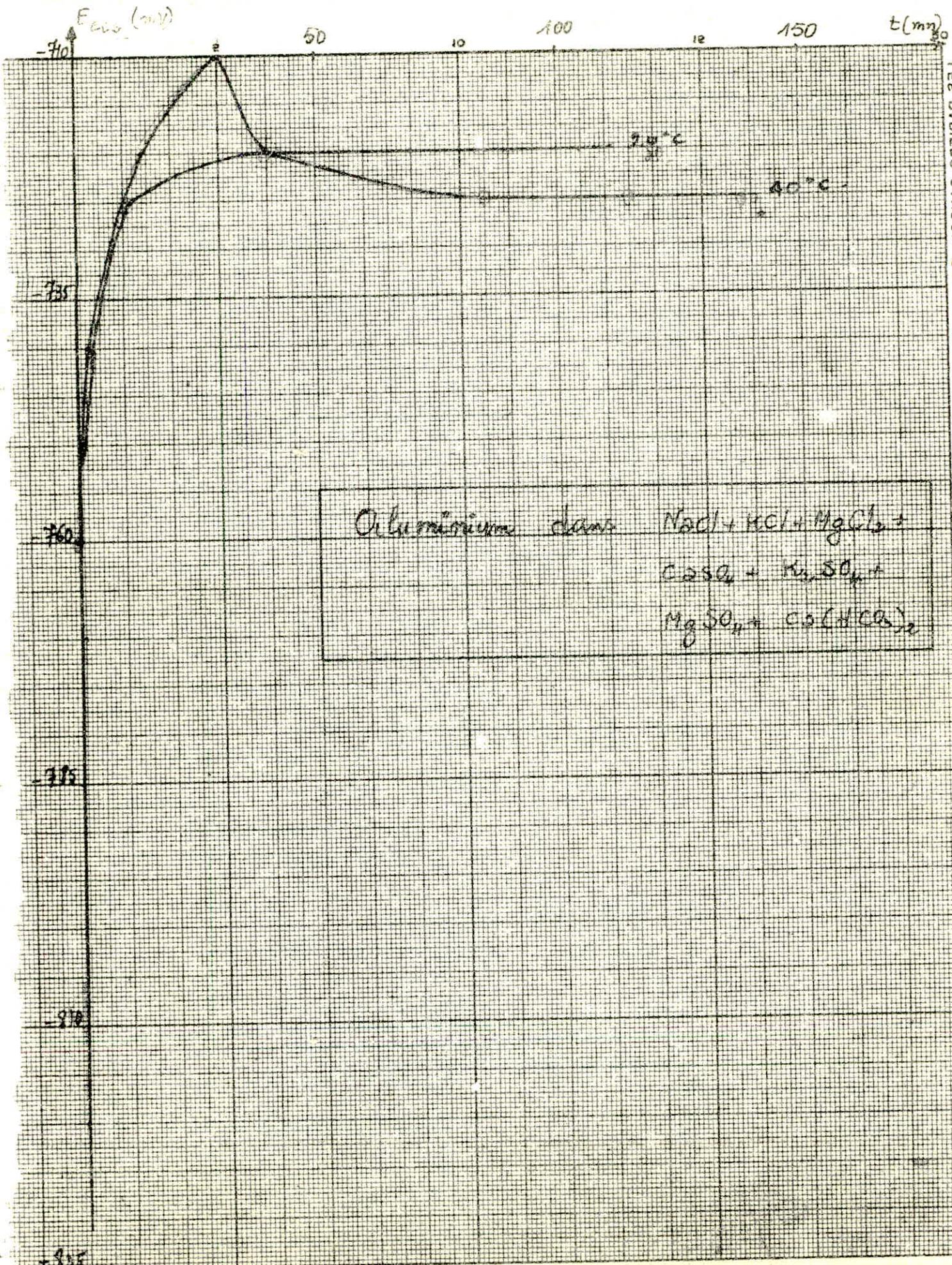
20°C

40°C

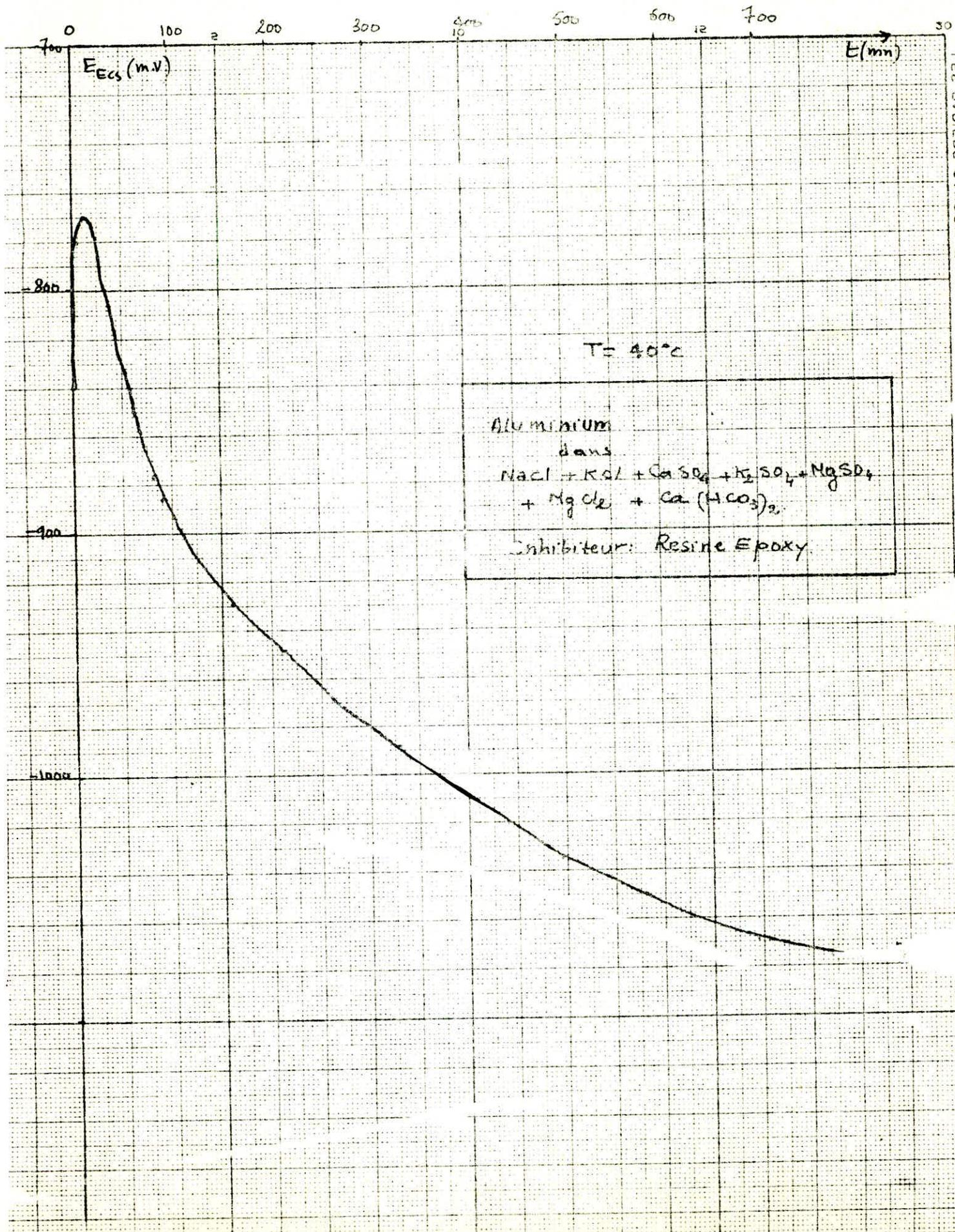
$E_{Eos} (mv)$

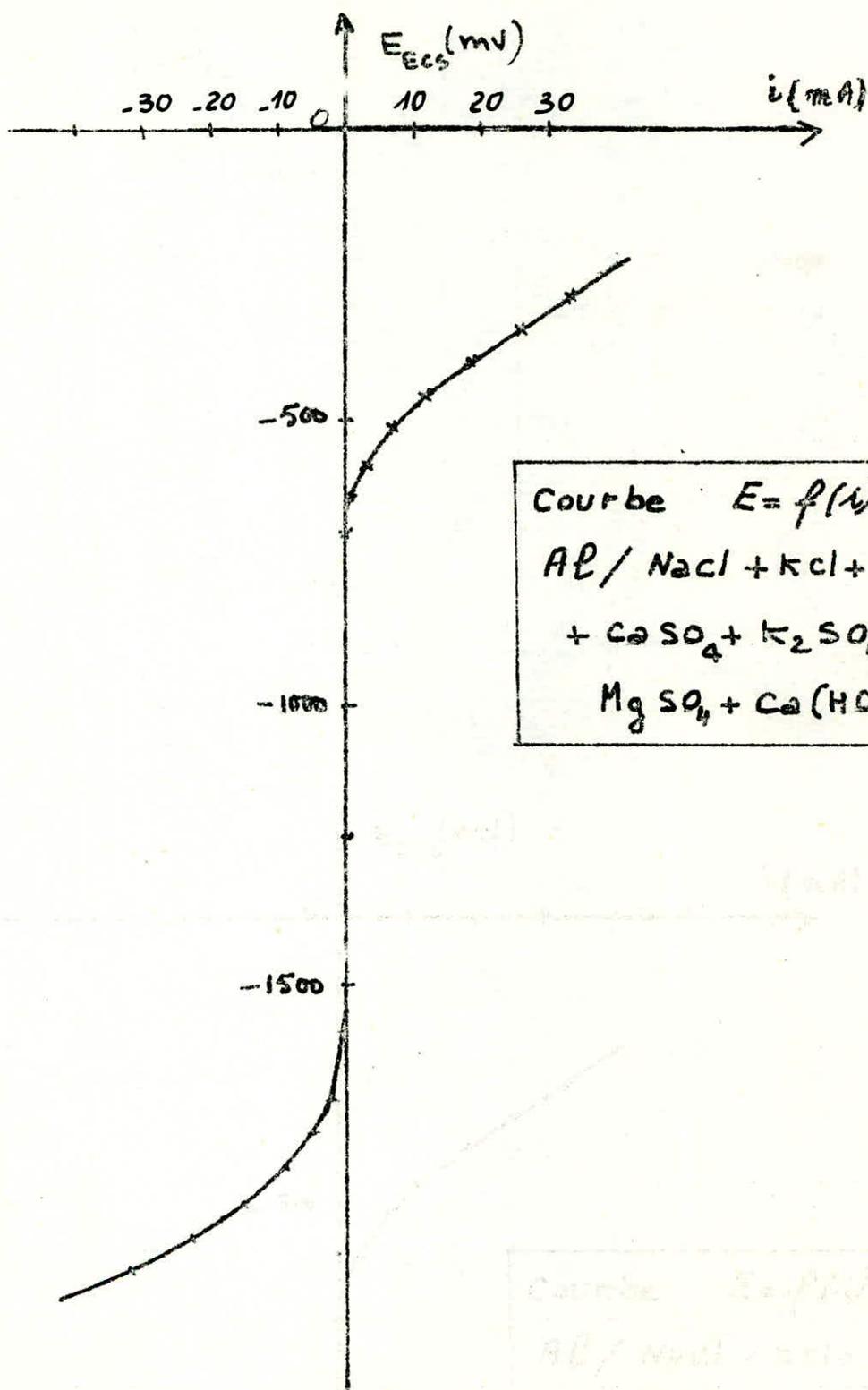






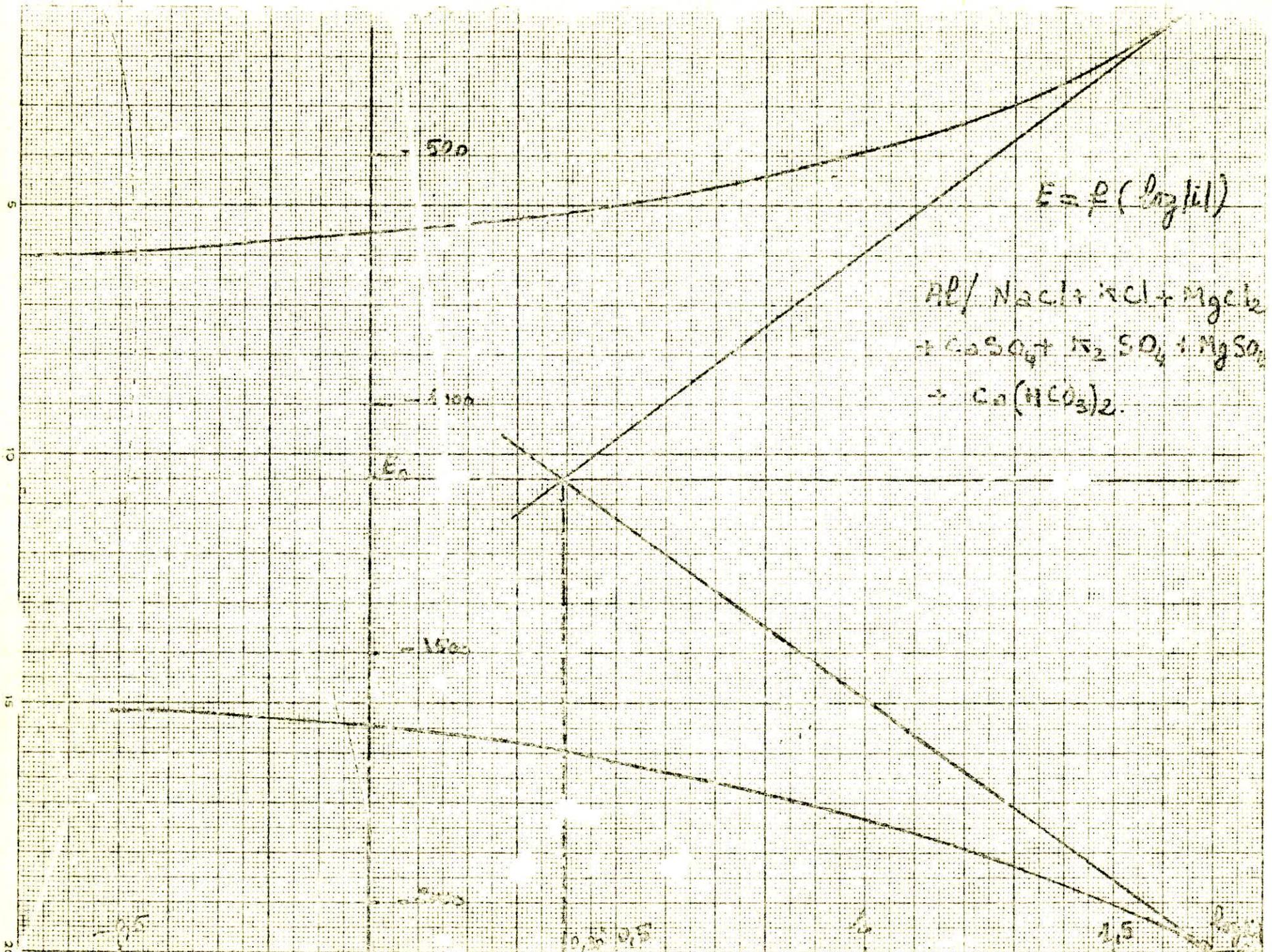
Aluminium dans $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 +$
 $\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4 +$
 $\text{MgSO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

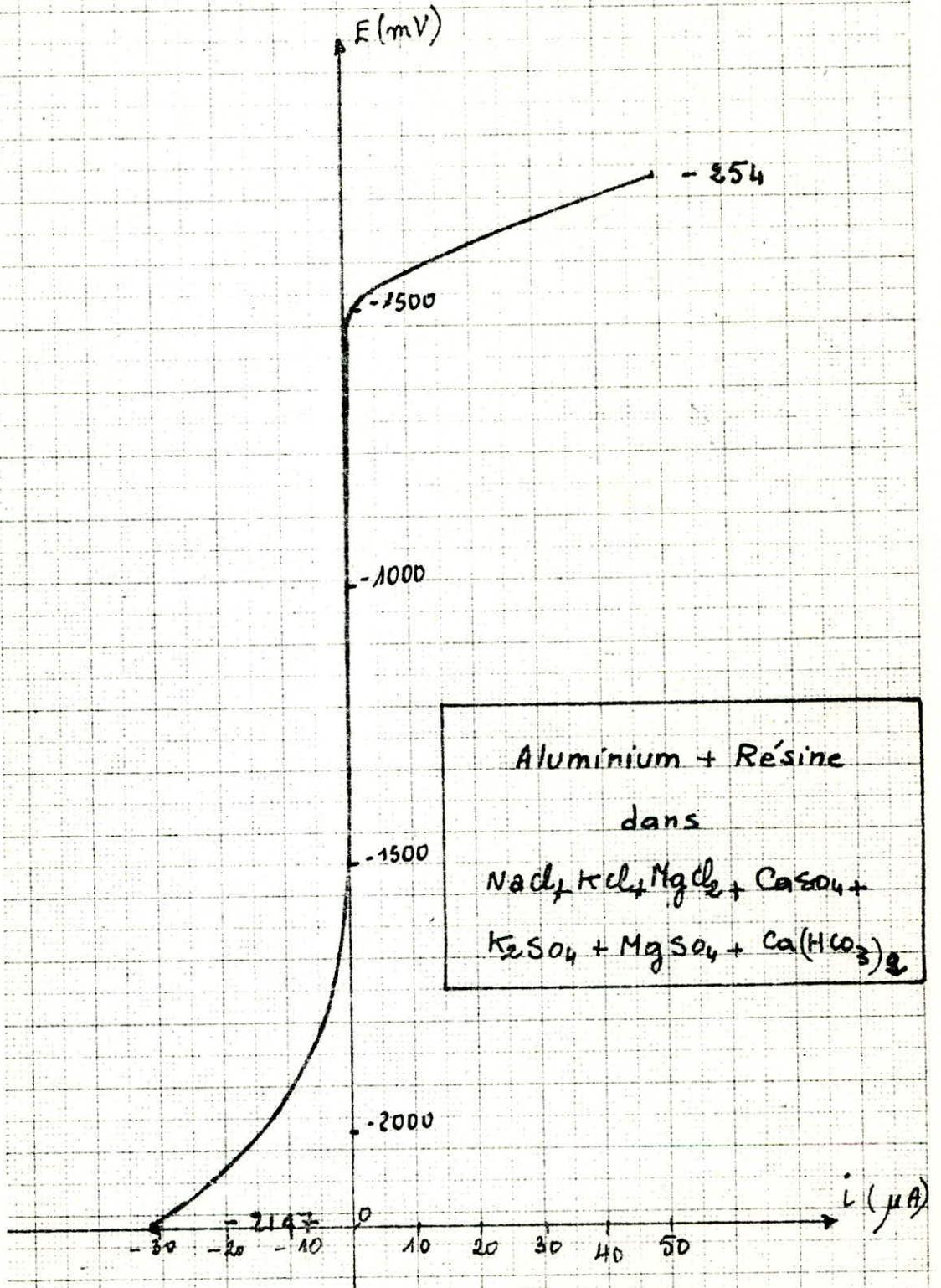


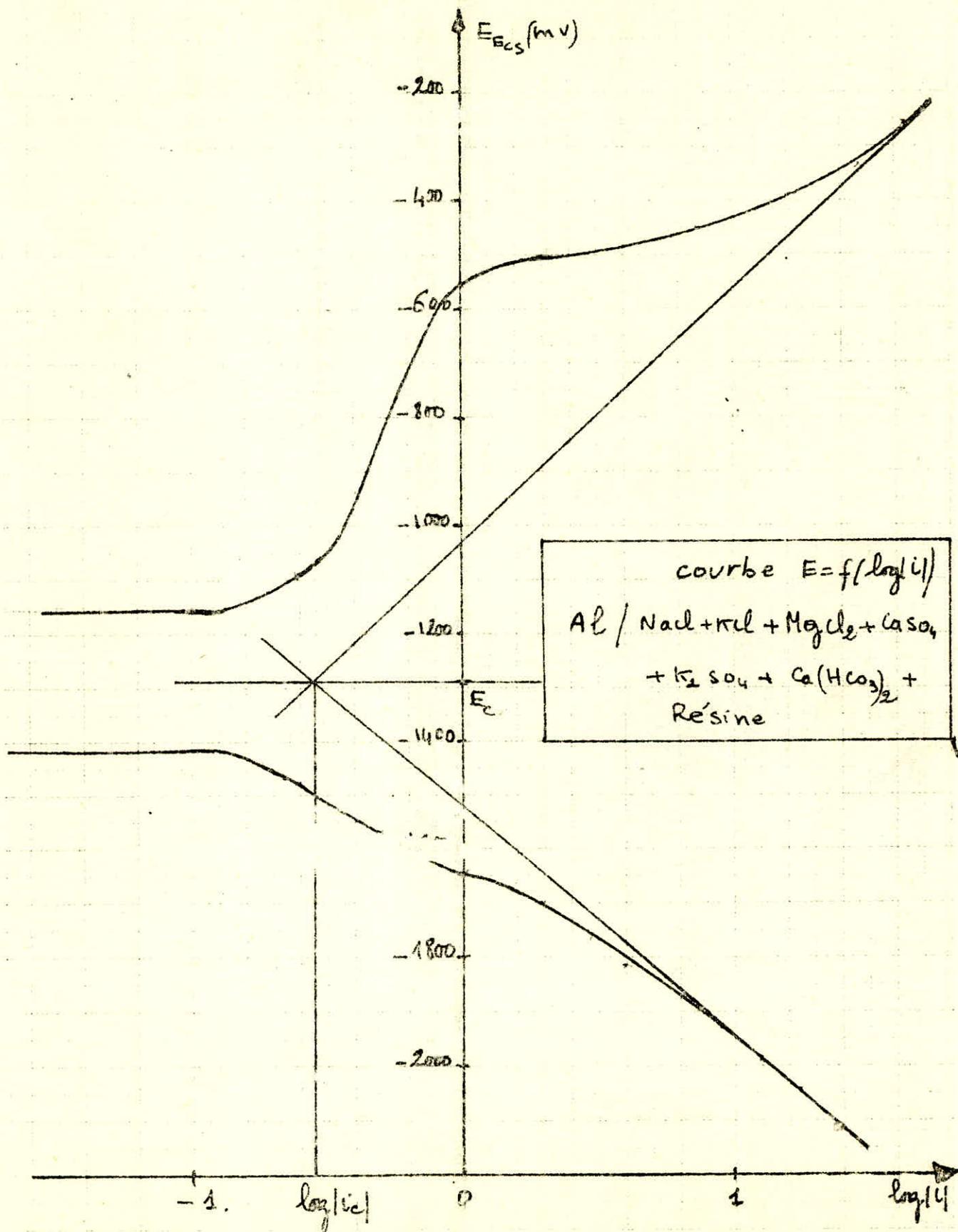


Courbe $E = f(i)$
 AP / NaCl + KCl + MgCl₂
 + CaSO₄ + K₂SO₄ +
 MgSO₄ + Ca(HCO₃)₂

Courbe $E = f(i)$
 AP / NaCl + KCl + MgCl₂
 + CaSO₄ + K₂SO₄ +
 MgSO₄ + Ca(HCO₃)₂







ALUMINIUM

Sol.		Perte de Poids (mg)	t (mn)	Vitesse de diss. 2 mg/h/dm ²	i calc. mA/cm ²		
1	20°						
	40°						
2	20°						
	40°						
3	20°	32,5	240	65	2		
	40°	110,8	190	280	8,76		
4	20°	26,5	100	127	3,98	TAFEL i 20°C v mA/cm ² mg/h/dm ²	
	40°	7	120	27	0,568		
4+ Réine 40°		33	1460	11	0,32	0,45	15

Les courbes 1, 2, 3, 4 ont une allure générale en concordance avec la courbe (d) citée par Bénard.
La courbe (4+ résine) a la forme de la courbe (b) de Bénard.

Les valeurs de i déterminées à partir des pesées sont voisines des valeurs trouvées par la méthode de TAFEL.

A L U M I N I U M

Courbes E=f(t) :

- Constatations :

Solution de Cl^- : Les courbes accusent une poussée vers les potentiels élevés. Pour les solutions de (NaCl + KCl) celles-ci atteignent un sommet puis décroissent. A 20°C , un palier s'établit mais à 40°C la courbe décroît toujours.

Quand à cette solution s'ajoute MgCl_2 , les courbes présentent toujours une poussée initiale vers les potentiels élevés mais des ondulations apparaissent et le palier apparaît plus loin.

Solution de Cl^- et $\text{SO}_4^{=}$: L'allure des courbes est la même que celle des courbes précédentes avec toujours en fin d'expérience un palier de potentiel.

Mélange complet : On a les mêmes constatations que pour les courbes précédentes.

Mélange complet + Résine : On a une poussée rapide vers les potentiels élevés puis une grande chute vers les potentiels les plus bas. La courbe accuse alors une forme hyperbolique.

- Interprétation :

Solution de Cl^- : On peut avancer que les courbes obtenues présentent l'allure qu'on leur connaît à cause d'un d'une éventuelle pellicule protectrice recouvrant les éprouvettes avant leur immersion. Celle-ci assure une protection pendant un certain temps, les courbes poussent alors vers les potentiels élevés. Finalement cette pellicule étant assez fragile, les ions Cl^- arrivent à la détruire et atteignent la surface du métal. Mais on sait qu'en général les atomes d'oxygène ont le pouvoir d'assurer la formation d'un film sur de nombreux métaux; il

arrive alors un moment où la vitesse de destruction de la couche protectrice est compensée par sa vitesse de formation: on assiste alors à l'établissement d'un palier de potentiel. Quand la température s'élève, la concentration d'oxygène dissous dans la solution diminue; on peut alors appliquer ceci pour expliquer l'allure de la courbe à 40°C dans une solution (NaCl + KCl). En effet celle-ci ne présente pas de palier mais une décroissance continue car l'effet des ions Cl^- n'est plus compensé par celui des atomes de O_2 .

Pour les solutions contenant du chlorure de magnésium, on vérifie là un point signalé par plusieurs auteurs, Benard en particulier. C'est le fait que MgCl_2 a le pouvoir d'établir un film de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ insoluble qui se dépose alors sur les éprouvettes.

Il aurait été beaucoup plus intéressant de connaître les pertes de poids des éprouvettes ou bien le résultats de dosage à intervalle réguliers mais malheureusement ceci n'a pu être fait.

Solution de $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{=}$: on ne constate aucune action marquée des ions $\text{SO}_4^{=}$ sur l'allure des courbes. Cependant on connaît les vitesses de dissolution puisqu'ici on dispose des pertes de poids. A 20°C, on trouve une vitesse de 65 mg/h.dm² et à 40°C, on trouve une vitesse de 280 mg/h.dm². A 20°C, la vitesse a été calculée sur une durée de 240 mn et à 40°C sur une durée de 190 mn.

Solution de $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{=} + \text{HCO}_3^-$: L'allure des courbes ne change pas beaucoup; cependant pour la courbe à 40°C, on s'aperçoit que le palier s'établit à une valeur pas très éloignée du sommet de la courbe. Comme à cette température le taux d'oxygène dissous est plus faible qu'à 20°C, on peut avancer que celui-ci ne contribue pas énormément à la protection de l'éprouvette. L'idée que l'on peut se faire est que c'est le $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ qui précipite à cette température sur l'aluminium. Les résultats des

pesées semblent militer pour cette thèse. En effet, à 20°C, la vitesse de dissolution calculée sur un intervalle de temps de 100 mn est de 127 mg/h.dm² ; la vitesse calculée sur 120 mn à 40°C est de 27 mg/h.dm².

Courbes E=f(i) et E=f(log|i|)

- Constatations :

Ces courbes ont été tracés pour l'aluminium plongé dans une solution contenant tous les ions. Pour la courbe E=f(i), on a une allure en S délié c'est-à-dire que l'on a une partie rectiligne centrale et deux branches latérales.

- Interprétation :

Les courbes E=f(i) ne présentent pas de pic qui aurait été le potentiel de FLADE. On peut interpréter ceci de deux façons:

- a) Les potentiels décrits sont dans la zone d'immunité et de passivation sans passer par un état de corrosion et là on n'observe pas de pic.
- b) Il se peut aussi que la somme de la résistance de l'électrolyte, de celle résultant de la polarisation de la cathode et de la résistance à la sortie du potentiostat soit très grande (19). Dans ce cas, le pic dû à la passivité n'est plus observé mais seulement une portion de courbe verticale.

Pour les courbes E=f(log i) relatives à l'aluminium plongé dans une solution complète, on trouve avec des droites de TAFEL un courant de corrosion de 2,4 mA à un potentiel de corrosion E_c = -1150 mV.

INFLUENCE D'UN INHIBITEUR

Courbes E=f(t) :

- Constatations :

Le potentiel initial est beaucoup plus faible que pour une solution complète sans inhibiteur (- 840) contre - 760). On observe très vite un sommet dans la courbe mais aussi une décroissance en forme de fonction hyperbolique.

- Interprétation :

L'allure des courbes indique qu'il y a corrosion continue de l'éprouvette pendant un temps assez long puis un palier s'établit à 800 mn du début de l'immersion. Cette expérience a été menée à 40°C et on a constaté une perte de poids de 33 mg pendant un temps de 1460 mn ce qui nous donne une vitesse de dissolution approximative de 11 mg/h.dm².

Courbe E=f(log i) :

D'après cette courbe, on détermine un courant de corrosion de 935 mA. Cette intensité très faible confirme bien l'existence d'une vitesse de dissolution relativement faible.

Conclusion :

On peut dire sur l'aluminium que ce métal n'est pas trop atteint par la corrosion par effet d'ions. Une étude plus complète permettra de déterminer s'il l'est par un milieu marin naturel. Quant à la résine, son action en laboratoire n'est pas négligeable, une autre étude déterminera ses limites d'emploi dans l'industrie.

0 2 100 10 200 12 300 30

E_{ECS} (mV)

t (min)

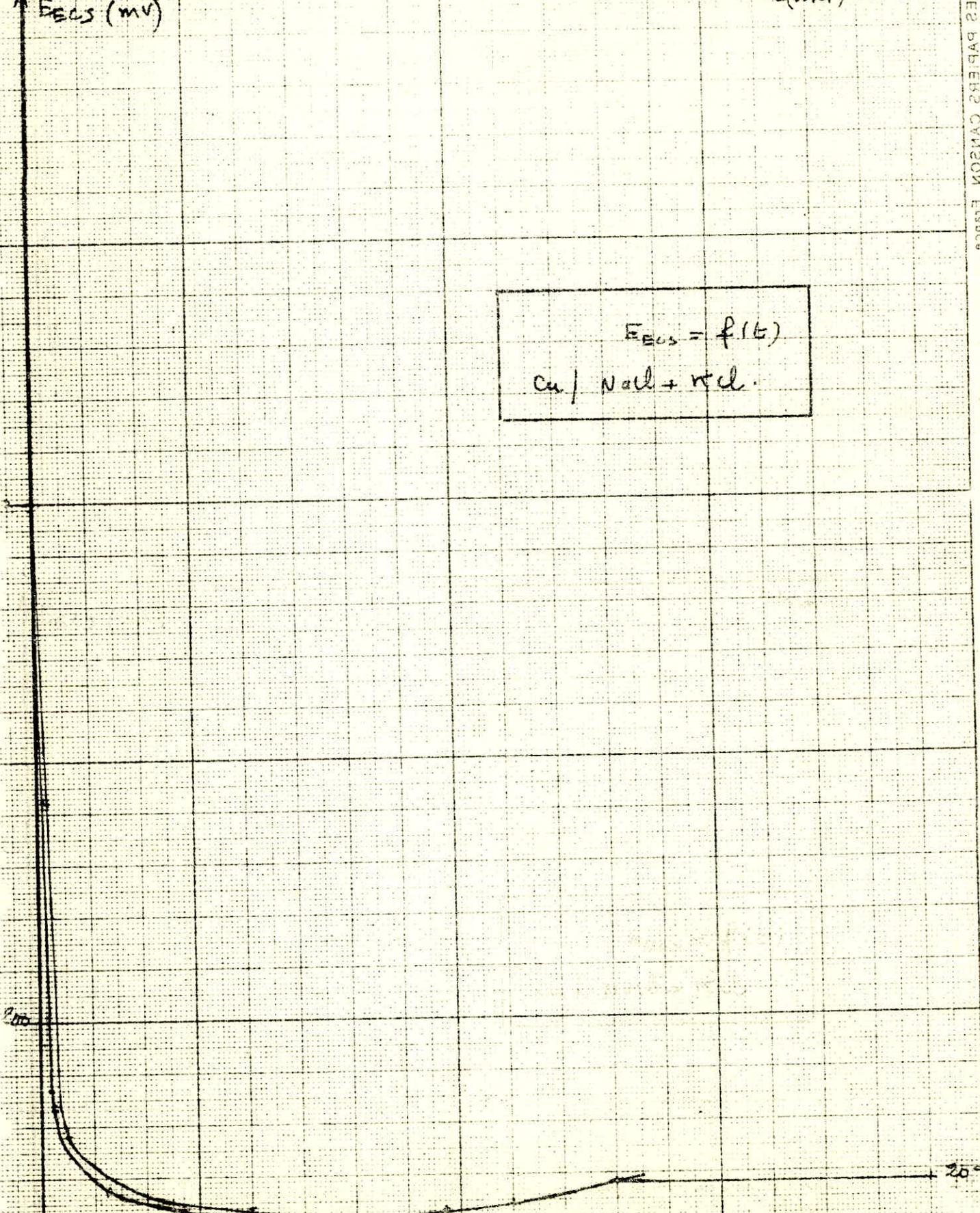
$$E_{ECS} = f(t)$$

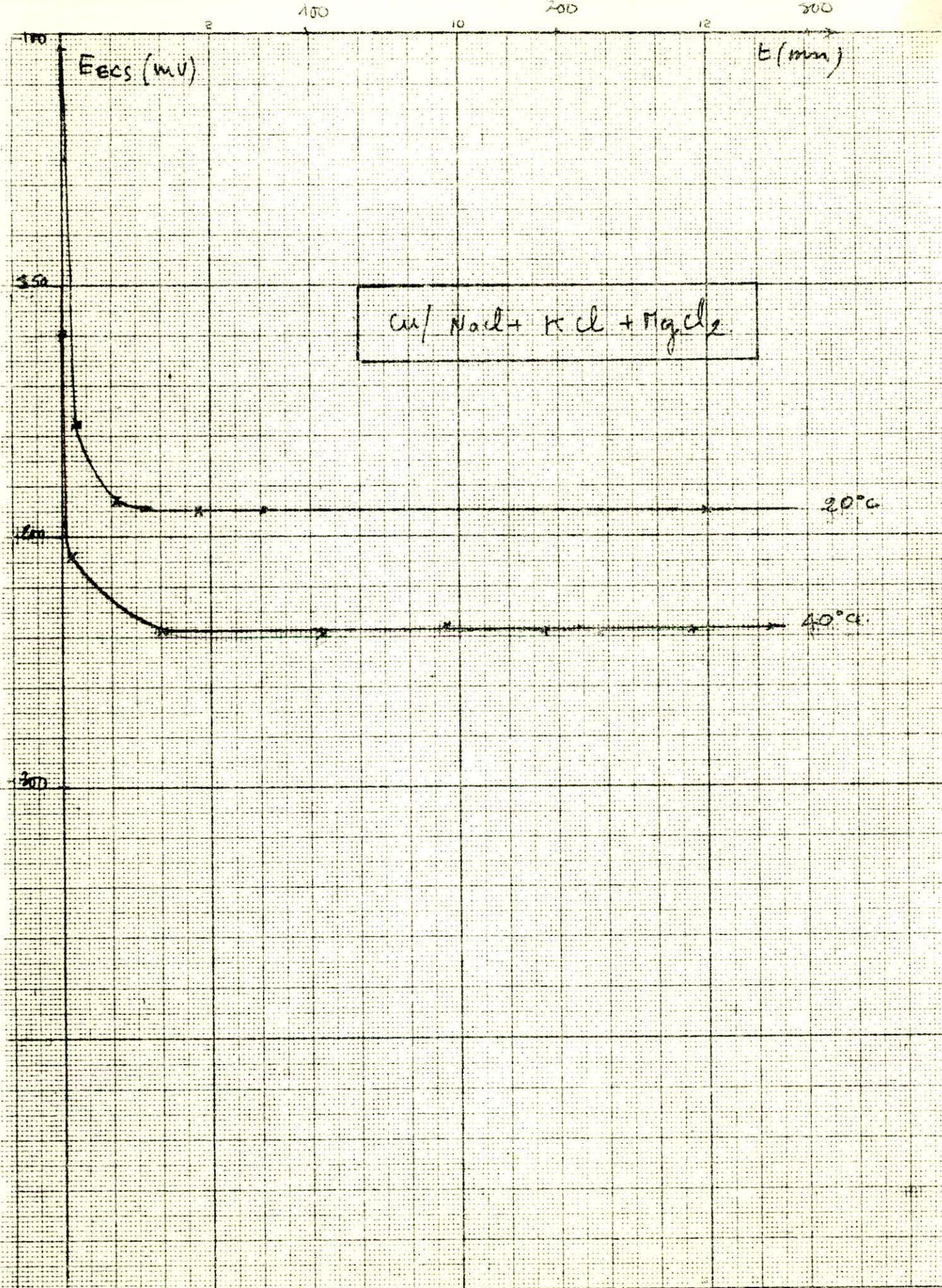
Cu / NaOH + r.d.

2.00

20°C

40°C





$E_{ECS} (mV)$

$E / (mV)$

Courbe $E = f(t)$
 $Cu / NaCl + KI + HgCl_2 + CaSO_4$
 $+ Hg_2SO_4 + H_2SO_4$

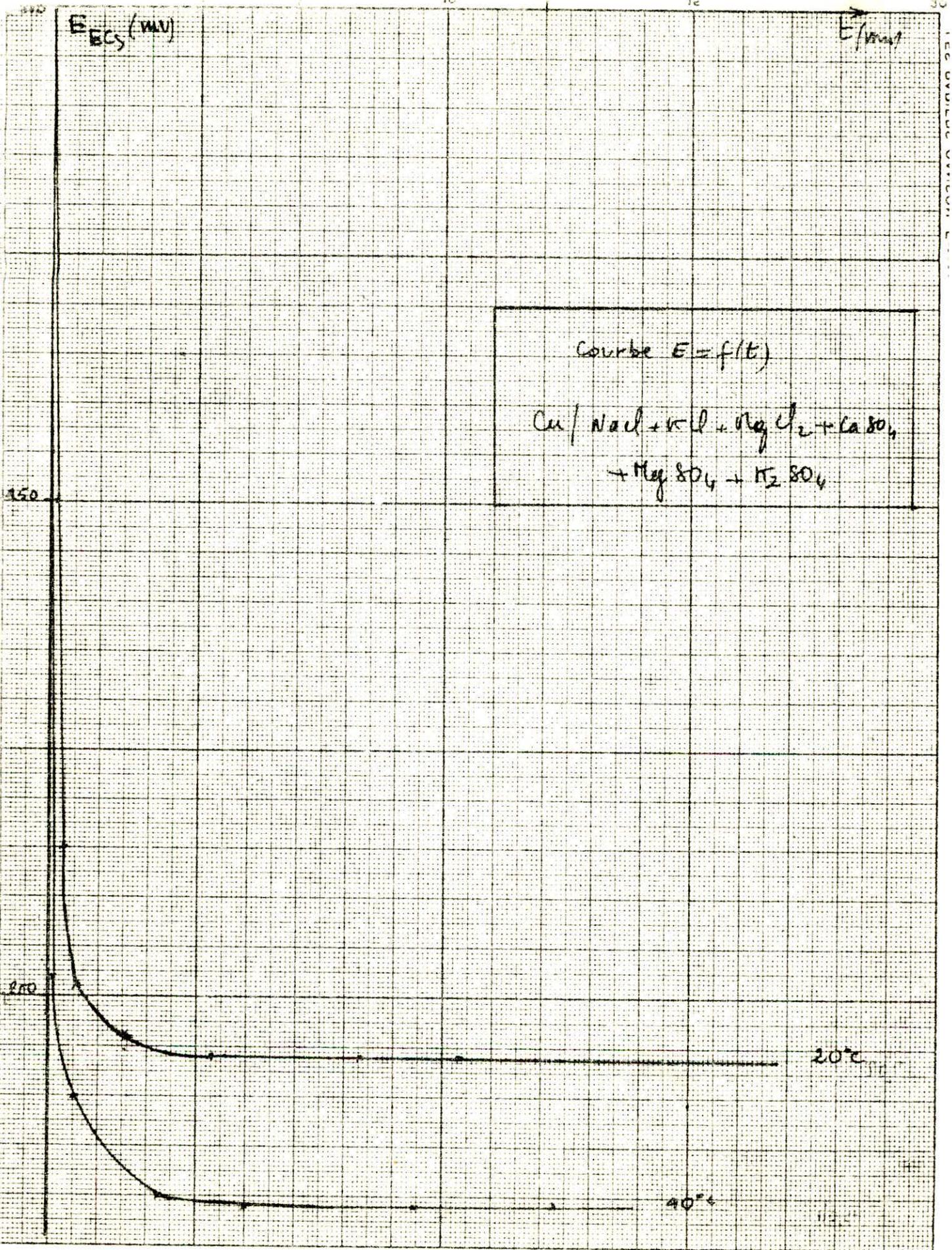
150

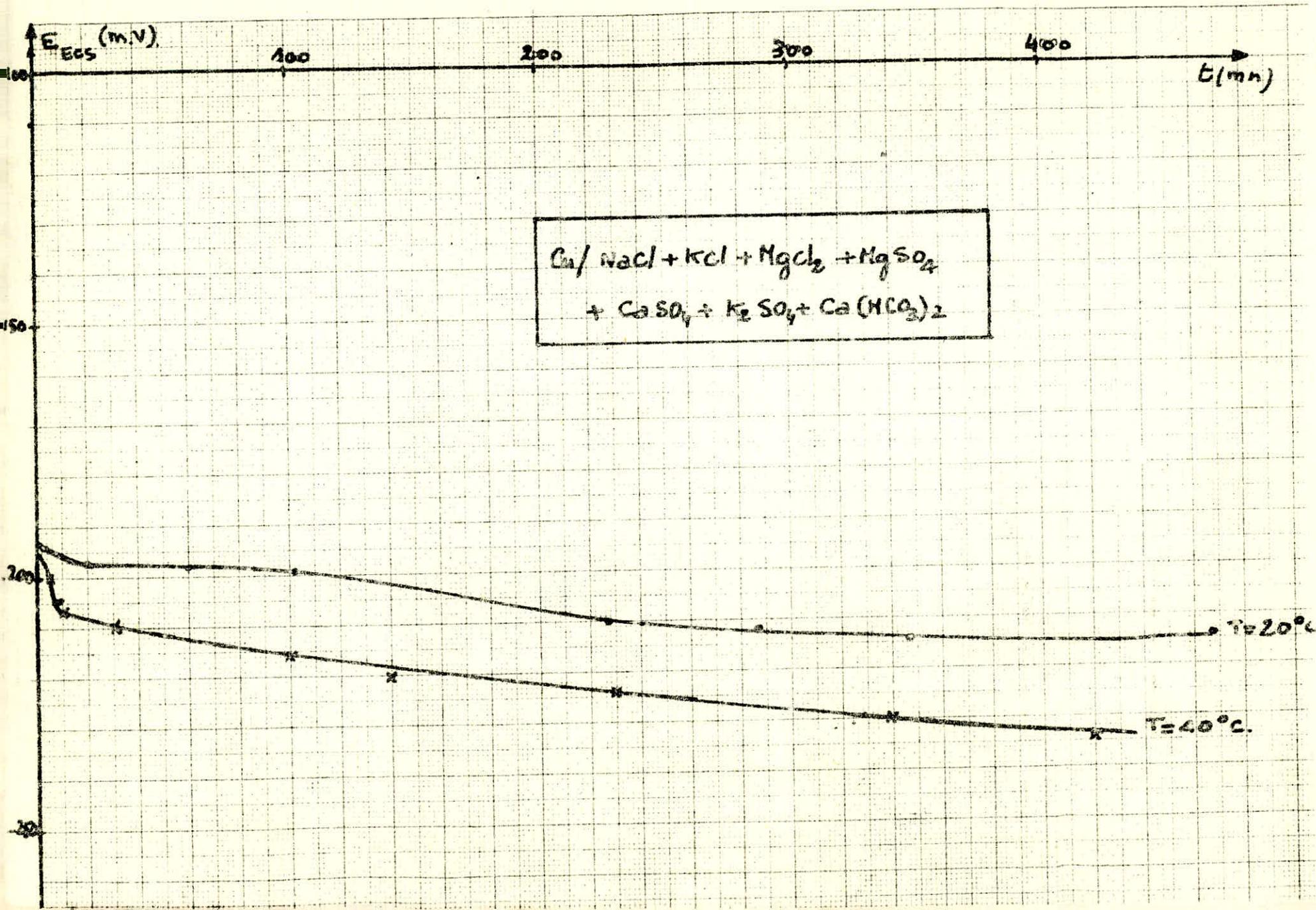
200

20°C

40°C

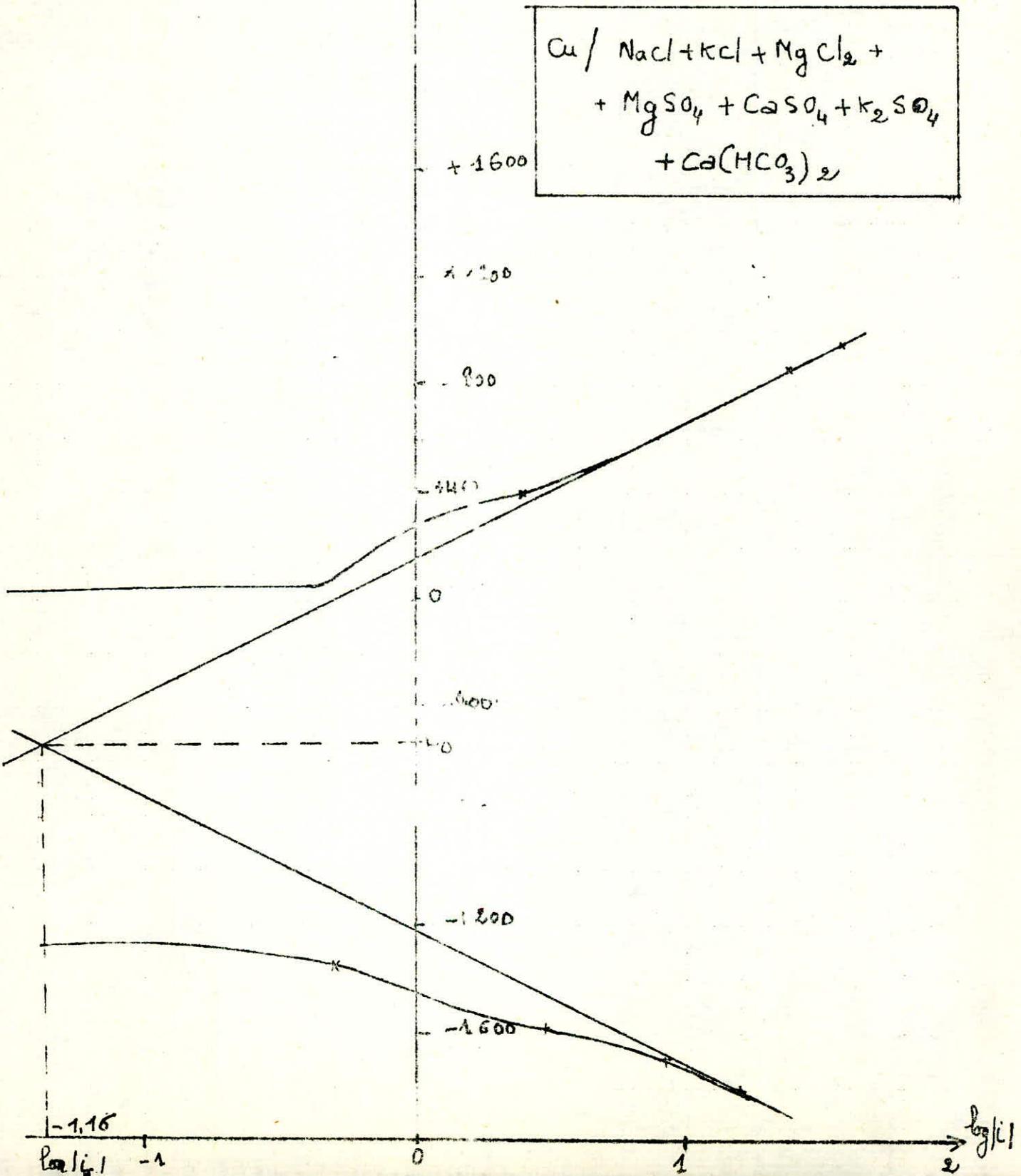
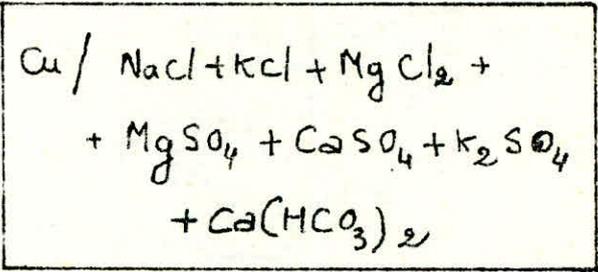
11.2

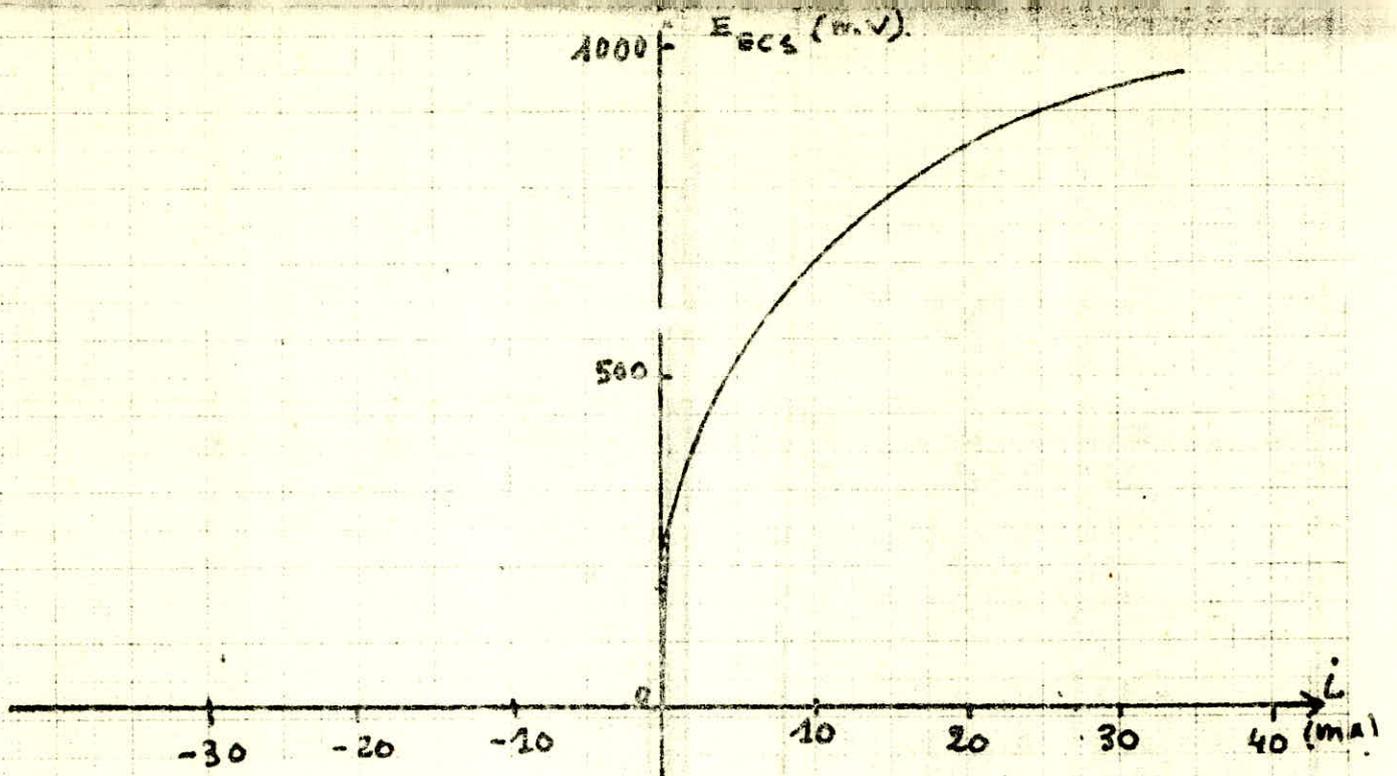




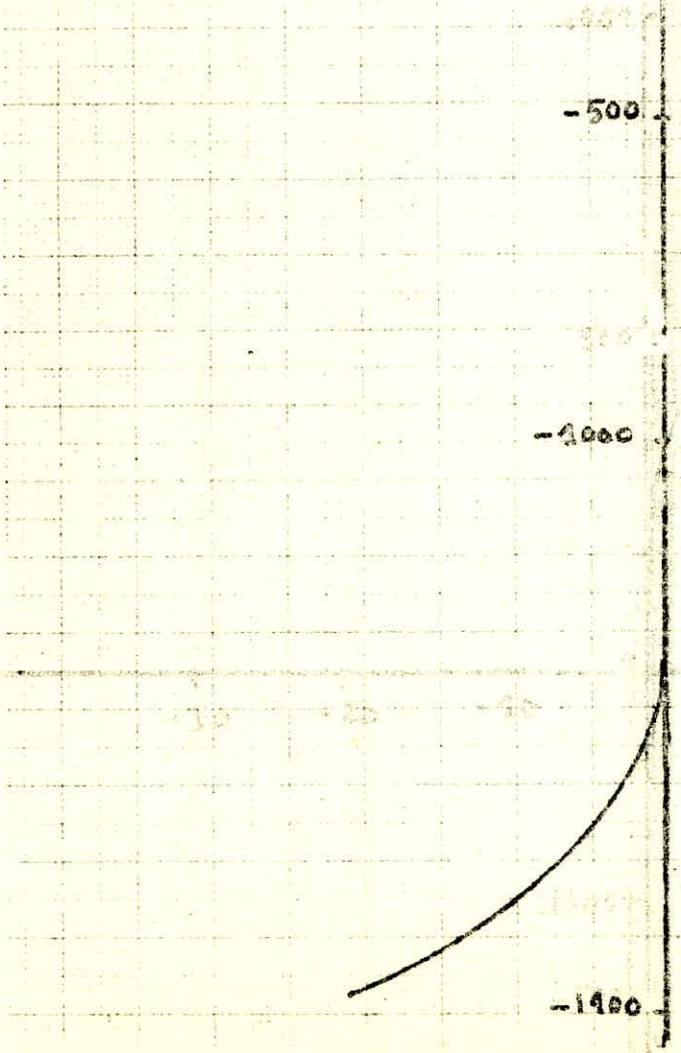
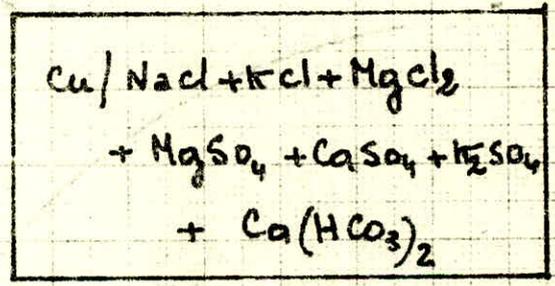
$$E_{ECS} = f(\log i/i)$$

$\Delta E_{ECS} \text{ (mV)}$



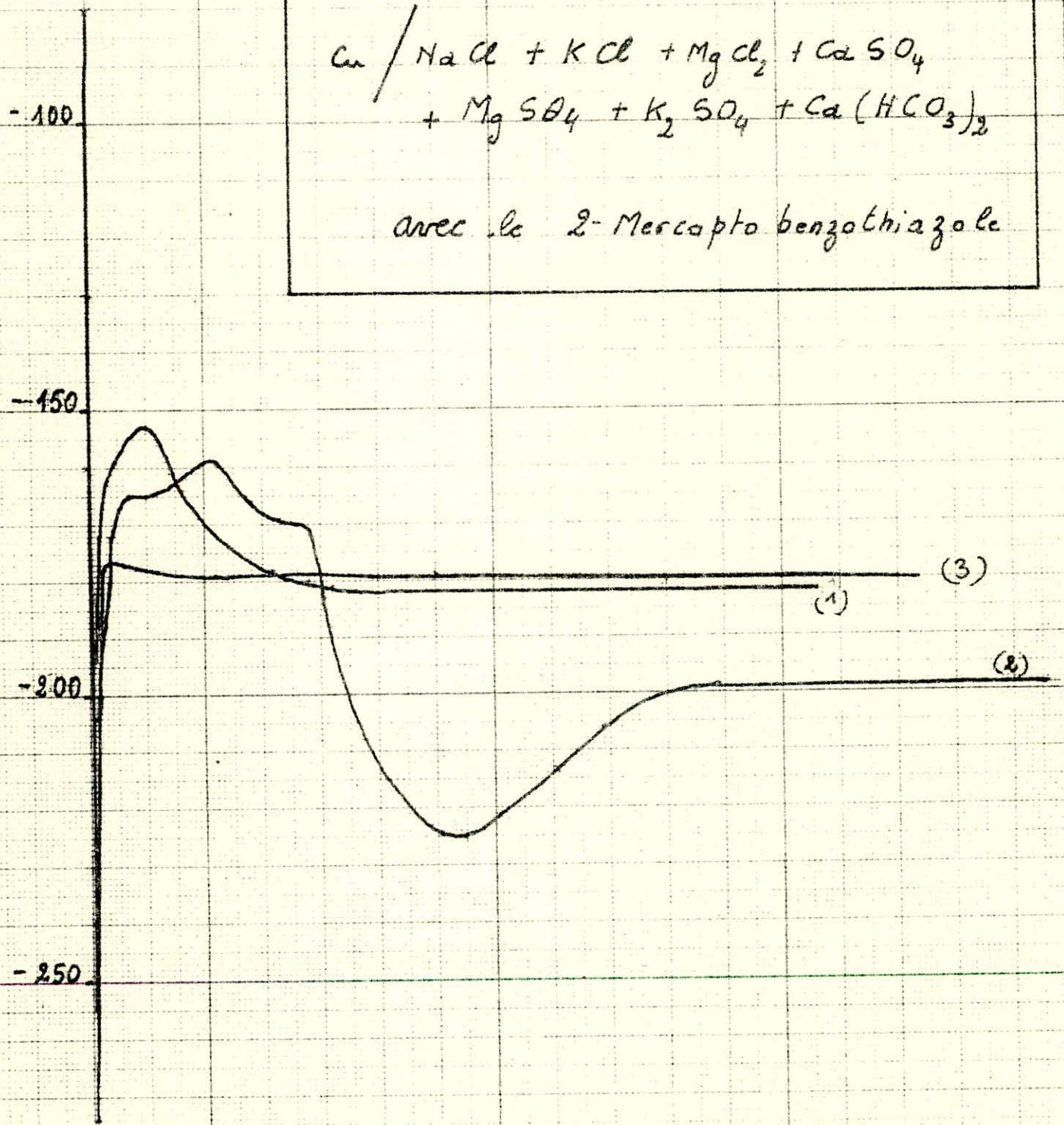


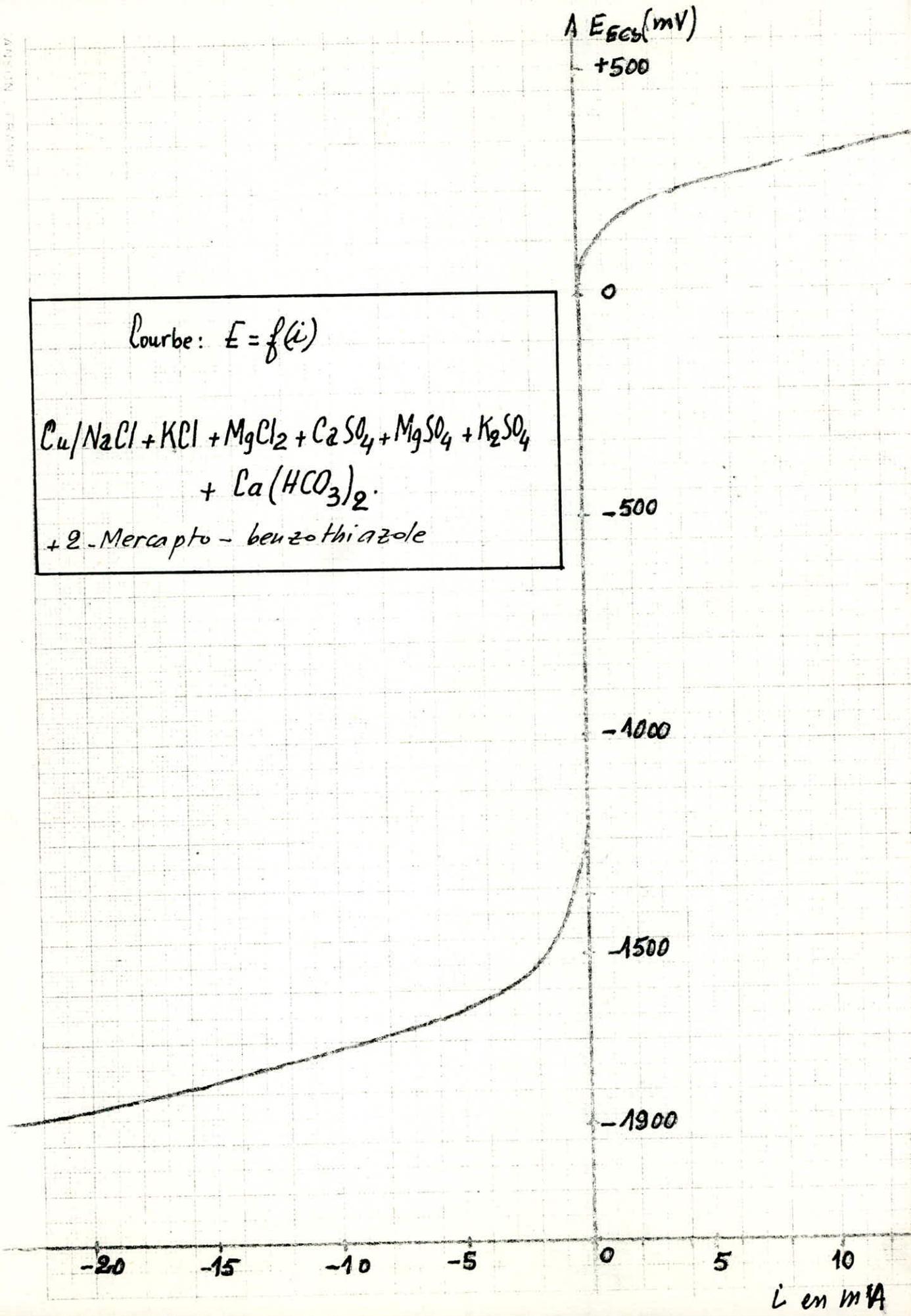
$$E_{ECS} = f(i)$$

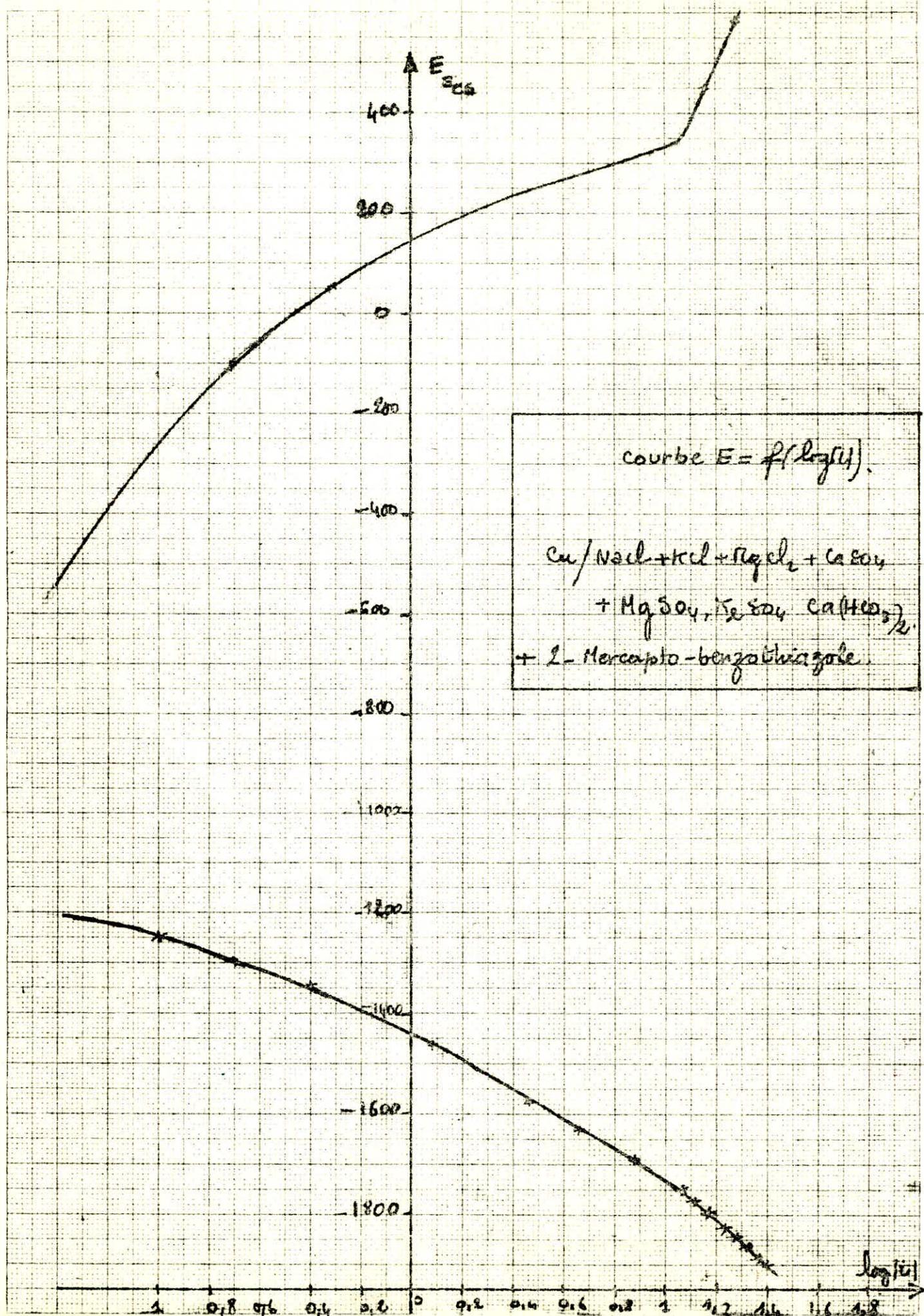


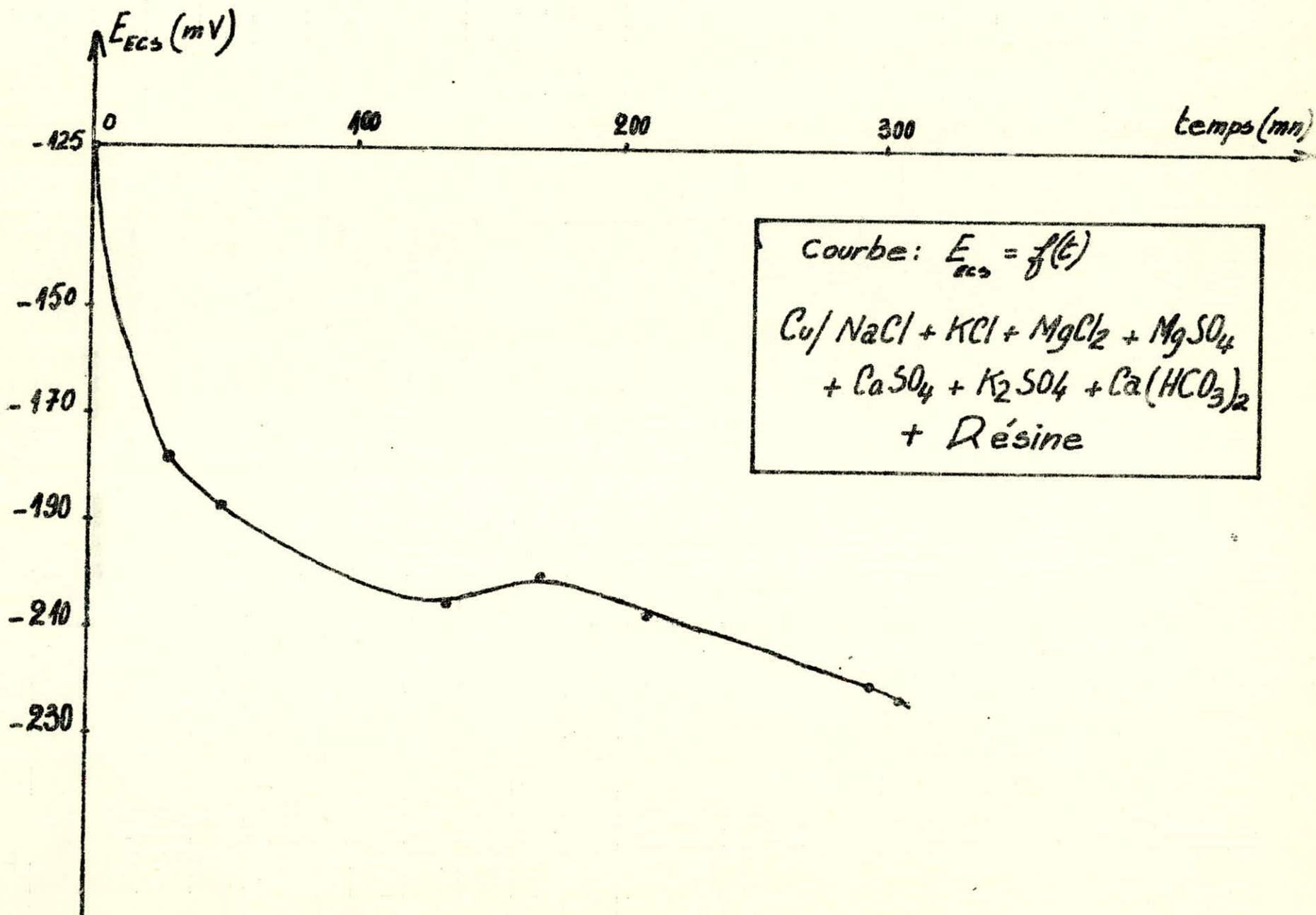
$\Delta E_{\text{PCS}} \text{ (mV)}$ 500 1000 1500 $t \text{ (mn)}$

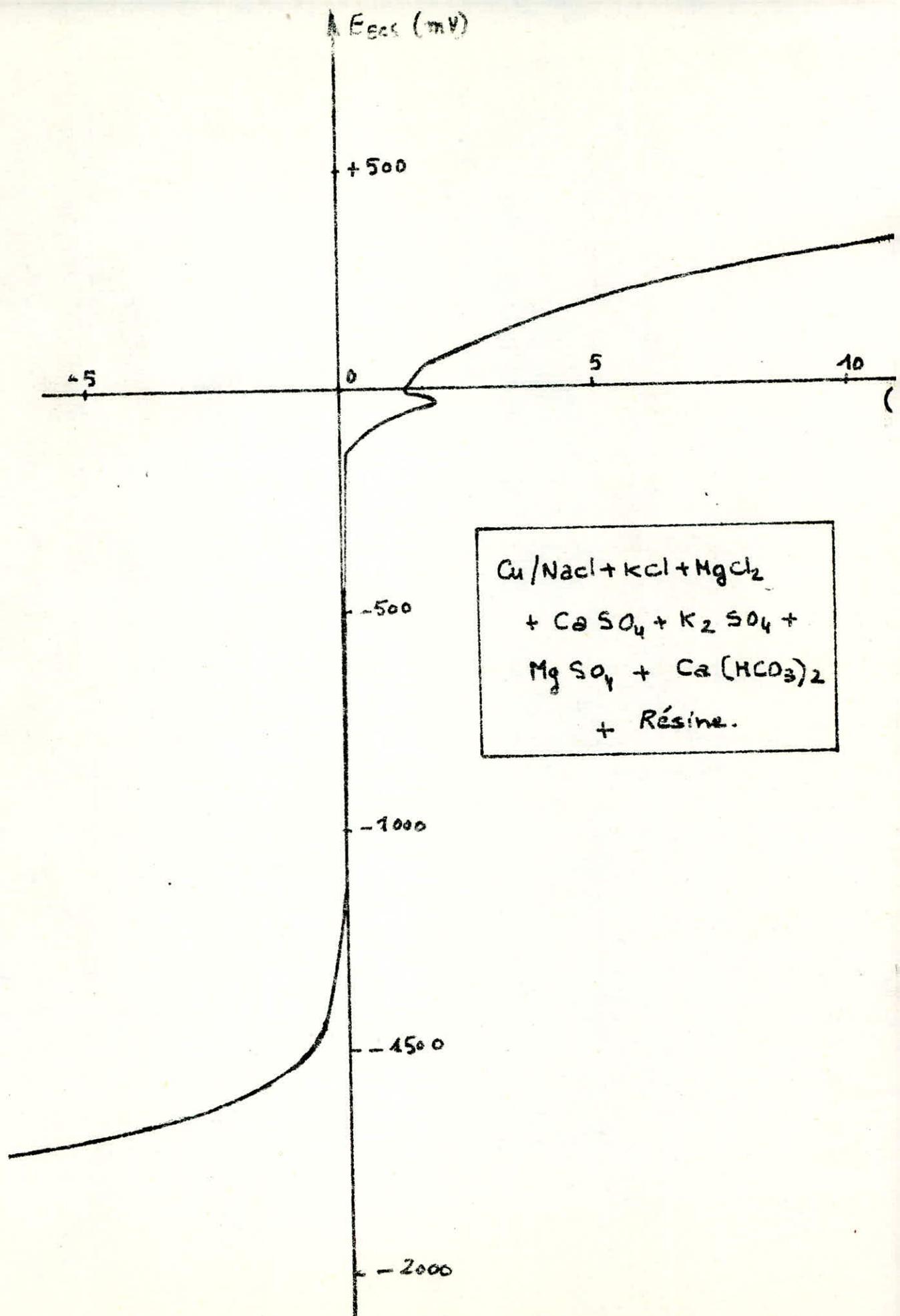
$\text{Cu} / \text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaSO}_4$
 $+ \text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
avec le 2-Mercapto benzothiazole

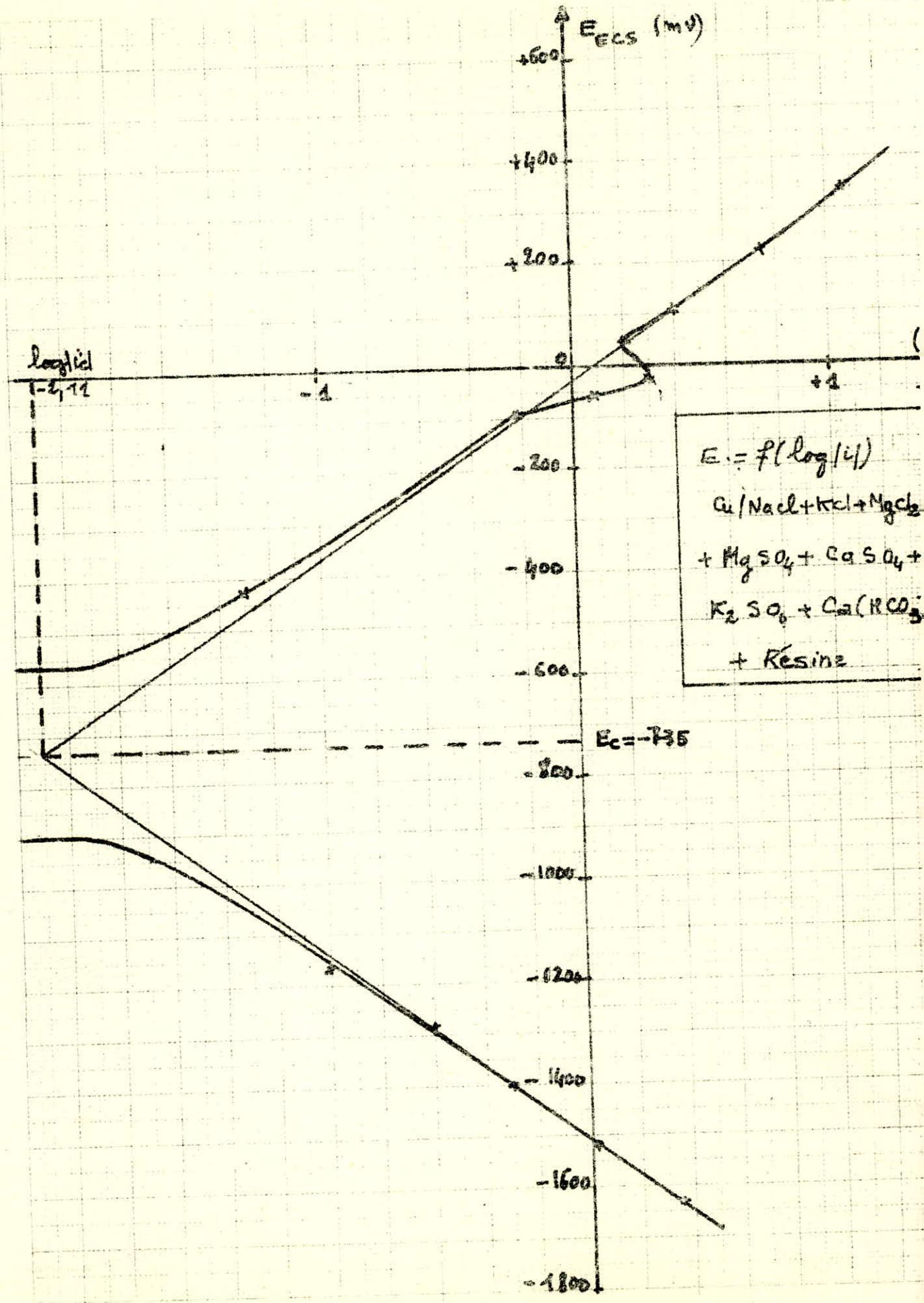


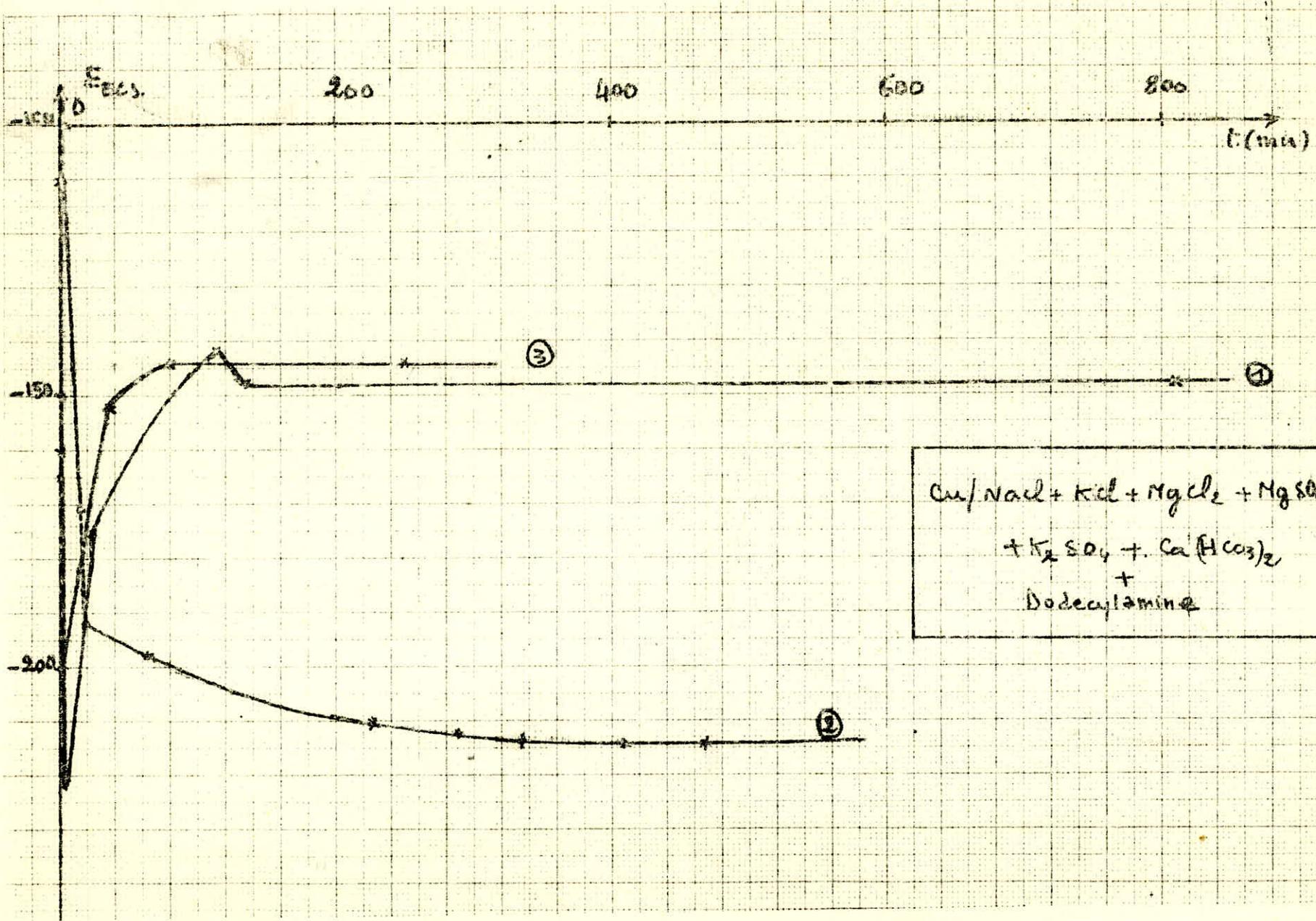












$\text{Cu/NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$
 $+ \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
 $+ \text{Dodecylamine}$

CUIVRE

Sans inhibiteur

Solutions		Perte de poids (mg)	t (mn)	vitesse de diss. mg/h.dm ²	ical. (mA/cm ²)	
1	20°C	22,1	340	31,5	0,256	
	40°C	46,9	300	75	0,62	
2	20°C	6,5	200	15,6	0,125	
	40°C	10,6	255	20	0,163	
3	20°C	33,3	160	100	0,181	
	40°C	52,1	205	122	1,00	TAFEL 20°C
4	20°C	83,8	467	86,2	0,70	MA/cm ² v mg/h.dm ²
	40°C	98,6	420	112,7	0,92	89,2 108

Avec inhibiteur

Inhibiteurs.	perte de poids (mg)	t (mn)	vitesse de diss.	ical mA/cm ²
2. Mercapto. benzothiazole				
0,01 M; 20°C	36,8	1170	15,2	0,124
0,05 M; 20°C	118	1660	34	0,20
0,05 M; 40°C	25,9	445	28	0,23
Dodecylamine				
0,01 M; 20°C	10,9	250	21	0,16
0,05 M; 20°C	48,9	810	29	0,235
0,05 M; 40°C	37,6	430	42	0,324
Resine. 40°C	4,1	300	6,5	0,053

v TAFEL { 0,0225 mA/cm²
 9 mg/h.dm²

C U I V R E

Courbes $E=f(t)$:

- Constatations :

Pour toutes les courbes, on a une ^{allure} générale identique, c'est-à-dire qu'après l'immersion des éprouvettes, le potentiel décroît rapidement; pour les solutions de Cl^- et de $\text{SO}_4^{=}$, on observe des paliers tandis que pour les solutions de tous les ions, on constate toujours une décroissance des potentiels mais une décroissance qui n'est pas très prononcée.

- Interprétation :

Le cuivre étant un métal qui s'oxyde relativement vite à l'air, on peut dire que lors de l'immersion des éprouvettes, celles-ci étaient recouvertes d'une pellicule protectrice d'oxyde, pellicules très minces il est vrai car une corrosion importante du cuivre par O_2 ne se réalise qu'à température élevée. L'allure de la courbe montre qu'au bout d'un certain temps les ions chlore traversent la couche protectrice malgré la présence de l'oxygène dissous dans la solution; cet effet est indiqué par une assez forte diminution du potentiel de l'électrode. Comme les effets des ions Cl^- et des atomes de O_2 se compensent, il s'établit un palier. Cependant pour la courbe $E=f(t)$ du métal plongé dans une solution de $(\text{NaCl} + \text{KCl})$ à 40°C , la décroissance continue et cela peut être dû au fait qu'à cette température le taux de O_2 dissous est plus faible.

En observant les autres courbes obtenues avec les ions $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{=}$ on constate qu'à 40°C on a un palier; on peut interpréter ceci comme étant un éventuel renforcement de la couche protectrice par action de MgCl_2 .

Pour les solutions contenant les ions $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{=}$, on a un palier qui s'établit après une grande décroissance.

sance des potentiels. Seule la mesure de la vitesse de dissolution nous permettra d'y conclure.

Pour les solutions de $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{=}$ + HCO_3^- aucun palier ne se manifeste mais là non plus nous ne pouvons guère conclure qu'après la mesure de la vitesse de dissolution.

Pour les vitesses de dissolution, on trouve en mg/h.dm^2 :

	20°C	t(&)	40°C	t(&)
Cl^-	31,5	340	75	300
$\text{Cl}^- + \text{MgCl}_2$	15,6	200	20	255
$\text{Cl}^- + \text{MgCl}_2 + \text{SO}_4^{=}$	100	160	122	122
Mélange complet	86,2	467	112,7	420

(&) : intervalle de temps en minutes pour lequel la vitesse a été calculée.

On constate alors que pour une solution de Cl^- , on a une certaine vitesse de dissolution; celle-ci est très bien ralentie par adjonction du chlorure de magnésium. Quand on ajoute les ions $\text{SO}_4^{=}$ on a alors une très grande vitesse de corrosion qui est encore ralentie par ajout des ions HCO_3^- . Donc, dans le cas de notre métal, les ions $\text{SO}_4^{=}$ ont une action marquée sur le processus de corrosion, ils agissent comme stimulateurs de dissolution à l'inverse du MgCl_2 mais avec une vigueur plus développée. Quant aux ions HCO_3^- , ils agissent dans le même sens que MgCl_2 mais cependant leur action est moindre de par leur faible concentration.

Courbes $E=f(\log i)$:

La représentation graphique nous donne en utilisant la méthode de TAFEL un courant de corrosion de 70 μA , ce qui est assez faible.

INHIBITEURS

Courbes $E=f(t)$:

- Constatations :

- 2-Mercapto Benzothiazole : La courbe 1 représente une concentration de 10^{-2}M à 20°C, elle accuse une montée vers les potentiels élevés puis décroît et un palier s'établit.

La courbe 2 est relative à une concentration de 0,05 M à 20°C. Elle a une allure croissante suivie de petites ondulations puis une grande décroissance et une remontée jusqu'à un certain point où s'établit un palier.

La courbe 3 se rapporte à une concentration de 0,05 M à 40°C. Elle croit jusqu'à un certain point qui correspond pratiquement à la valeur pour laquelle s'établit un palier.

- Dodécylamine : La courbe 1 est relative à une concentration de 0,05 M à 20°C. La courbe décroît de - 165 mV à - 222 mV puis remonte jusqu'à un potentiel de - 142 mV et regresse légèrement pour se stabiliser à un palier se situant à - 148 mV.

La courbe 2 représentant une concentration de 0,05 M à 20°C décroît rapidement du potentiel - 110 mV jusqu'au potentiel - 192 mV puis légèrement pour se stabiliser à un potentiel de - 214 mV.

- Résine : La courbe a été tracée à une température de 40°C. Elle décroît rapidement, décrit une cuvette et continue à décroître assez rapidement.

- Interprétation :

- 2-Mercapto Benzothiazole : Pour la courbe 1, l'inhibiteur commence à faire son effet dès l'introduction de l'éprouvette et le potentiel croit. A un certain moment, les ions responsables de la corrosion arrivent à diffuser à travers le film créé par l'inhibiteur et ce suivant la loi de Fick; une décroissance se manifeste. Mais il arrive un moment où un palier s'établit à cause de l'effet compensateur de l'inhibiteur.

Pour la courbe 2, des ondulations apparaissent et cela peut être dû soit au matériel utilisé soit d'un effet non élucidé de la température. Mais la cuvette est peut être due à une destruction du film protecteur sous l'effet de la température.

Pour la courbe 3 on peut dire que là l'action de l'inhibiteur se fait sentir très rapidement et que les ions n'ont pas une action marquée sur l'échantillon.

On a relevé les vitesses de dissolution en mg/h.dm².

	<u>0,01 M 20°C</u>	<u>0,05 M 20°C</u>	<u>0,05 M 40°C</u>
vitesse	15,1	34	28
t(&)	1170	1660	445

où t(&) est l'intervalle de temps sur lequel on a calculé la vitesse.

Au vu de ces résultats, on peut dire que l'inhibiteur utilisé n'agit pas par adsorption, du moins par adsorption physique sinon à 40°C la protection serait moins efficace du fait de la désorption par élévation de température. On peut alors supposer que la protection est assurée par un film résultant d'une interaction chimique entre l'inhibiteur et le métal; la vitesse de cette réaction chimique est alors favorisée par une élévation de température selon la loi d'Arrhénius.

- Dodécylamine: Ces courbes nous montrent que la Dodécylamine n'est pas efficace à une température élevée; les courbes à 20°C accusent une décroissance des potentiels puis une remontée progressive pour finalement se stabiliser à un certain palier alors qu'à 40°C le palier se situe à une valeur beaucoup plus faible. L'explication qui nous paraît la plus logique est que l'inhibiteur agit par adsorption et crée une barrière entre le métal et les ions. L'élévation de température diminue l'adsorption et les ions accèdent mieux à la surface du métal. Les vitesses de dissolution militent en ce sens.

	<u>0,01 M 20°C</u>	<u>0,05 M 20°C</u>	<u>0,05 M 40°C</u>
Vitesse	21	29	42
t(&)	250	810	430

- Résine : aucune explication d'ordre chimique ne vient à l'esprit mais on peut penser à une certaine ionisation de la résine et un phénomène qui nous échappe participe à l'établissement d'un potentiel de plus en plus négatif. Par contre la mesure de la perte de poids nous renseigne assez utilement et indique une vitesse de dissolution de 6,5 mg/h.dm² calculée sur un temps de 300 mn.

Courbes $E=f(\log i)$: 1°) 2-Mercapto Benzothiazole.

Le courant de corrosion est de 0,5 mA, intensité déterminée d'après la méthode de TAFEL.

2°) Résine :

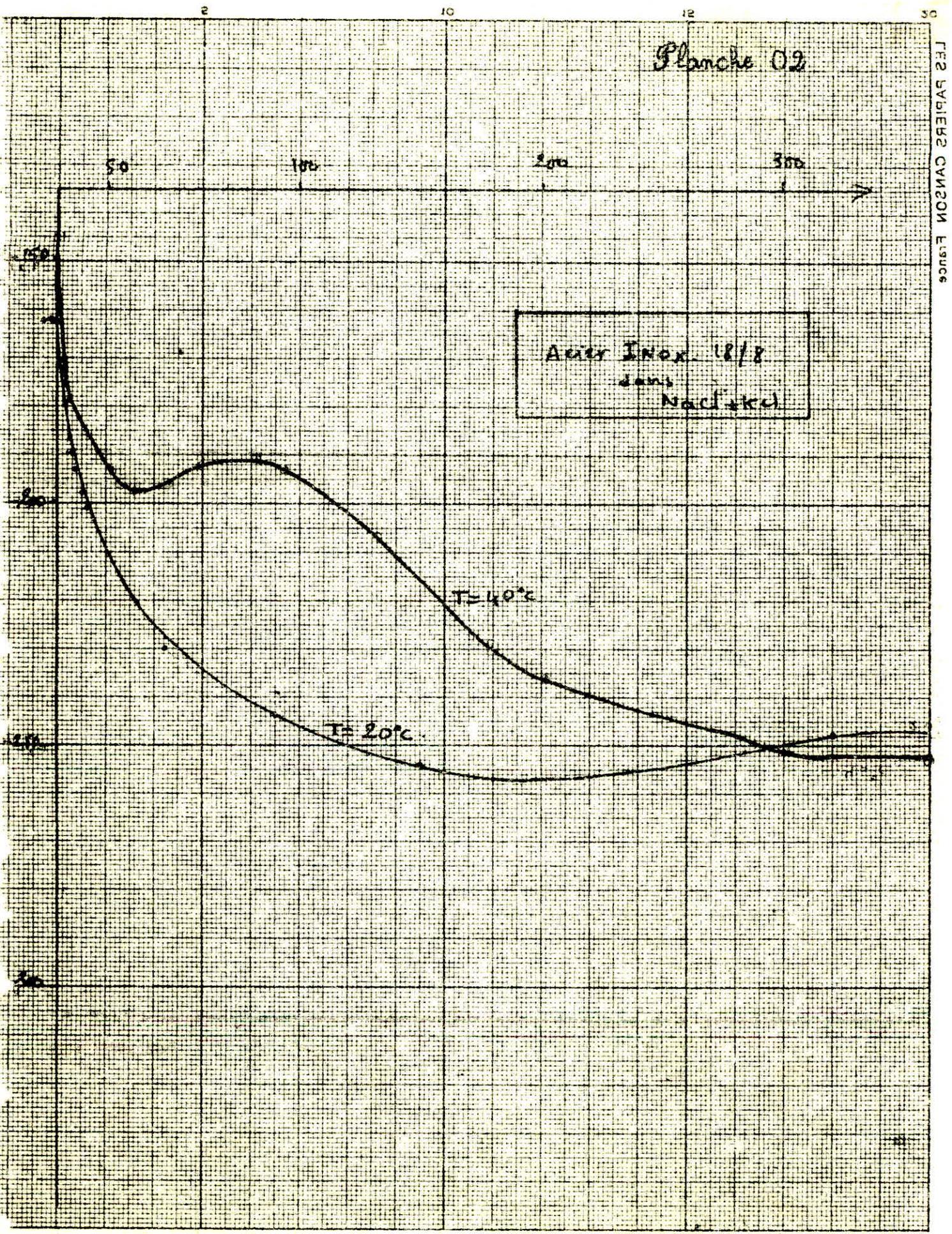
Un pic apparaît à la valeur - 30 mV. Il lui correspond une intensité de 2 mA.

Le courant de corrosion déterminée par la méthode habituelle est de ~~90~~ 75 mA.

Conclusion :

Par ordre de protection décroissante on trouve la résine, le 2-Mercapto Benzothiazole et la Dodécylamine. Des considérations économiques et technologiques permettront de trancher sur l'inhibiteur adéquat.

Planche 02



AC
ECS (mV)

-50

2

100

10

200

12

200

Plaque 04

$E_{cs} = f(D)$

Acide Tannoydrique 18%

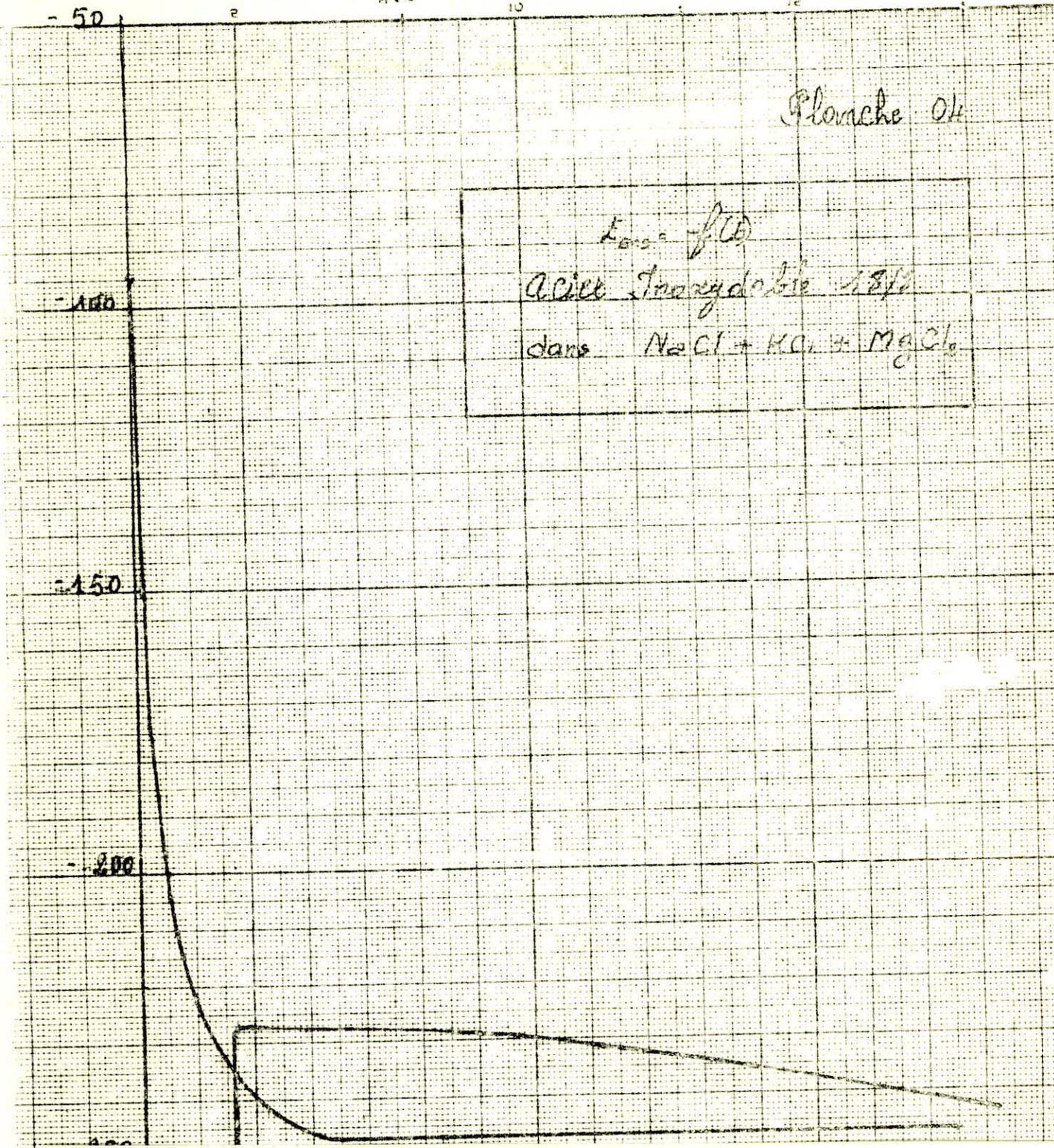
dans $NaCl + KCl + MgCl_2$

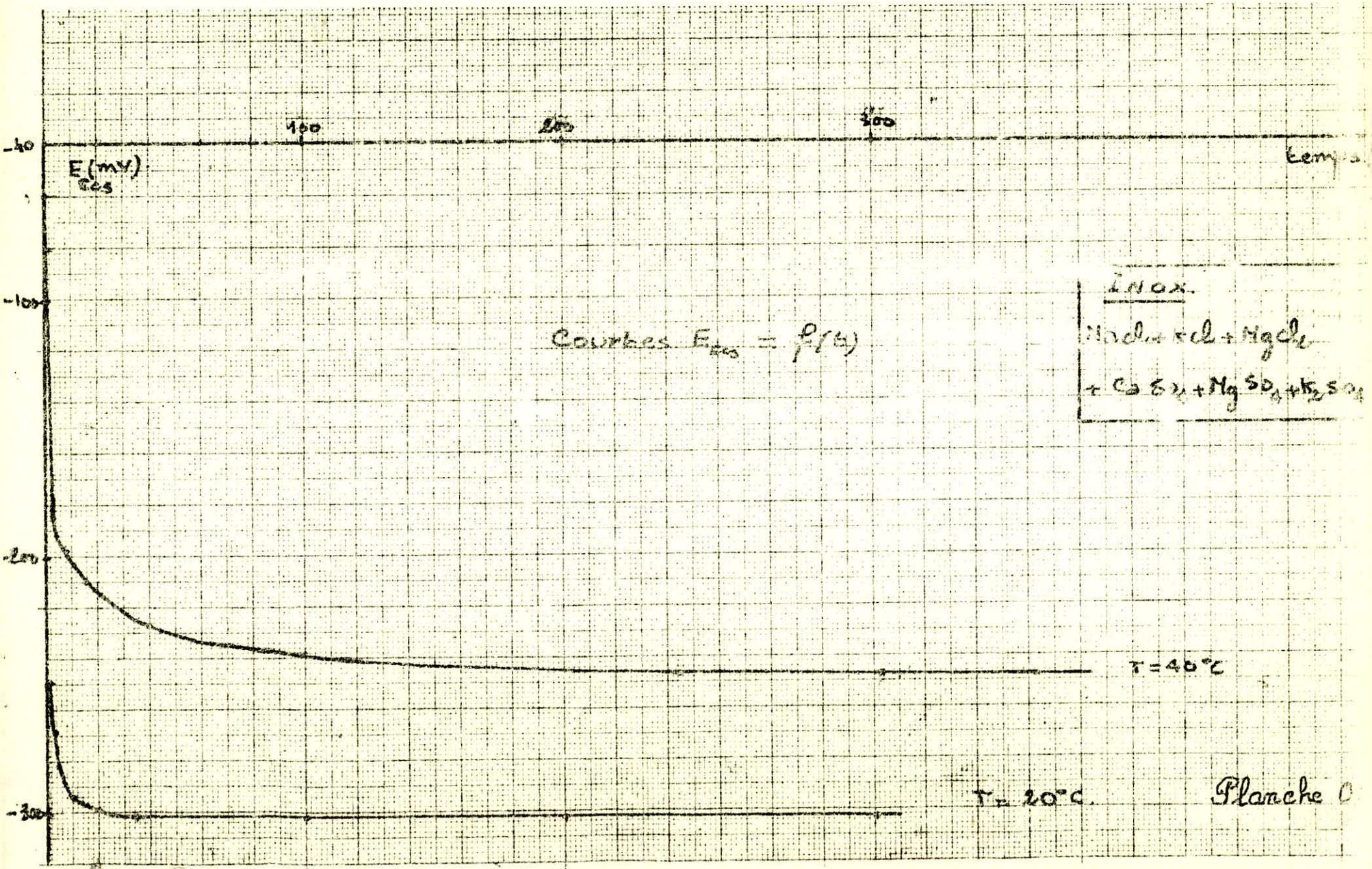
-100

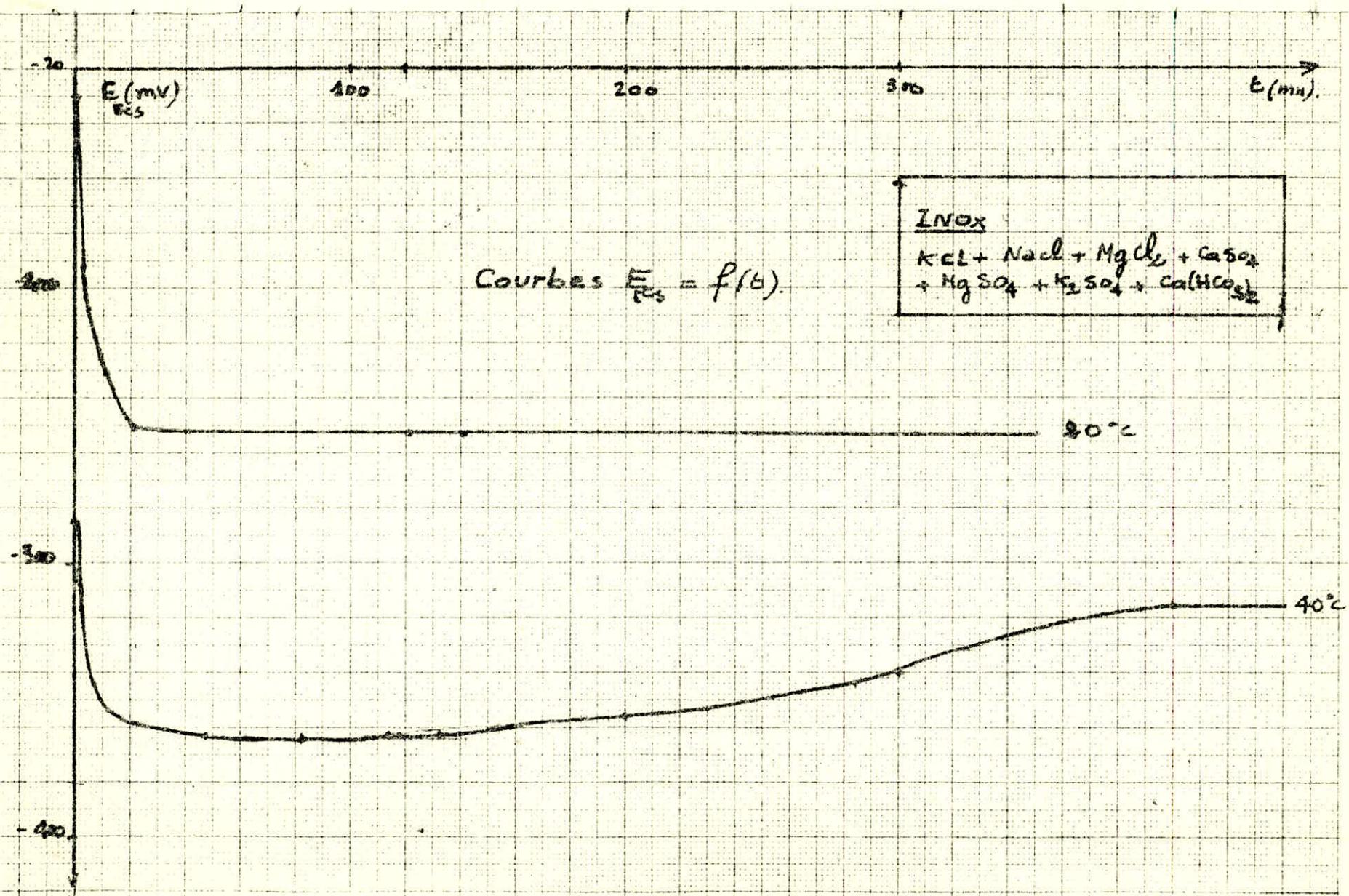
-150

-200

-250





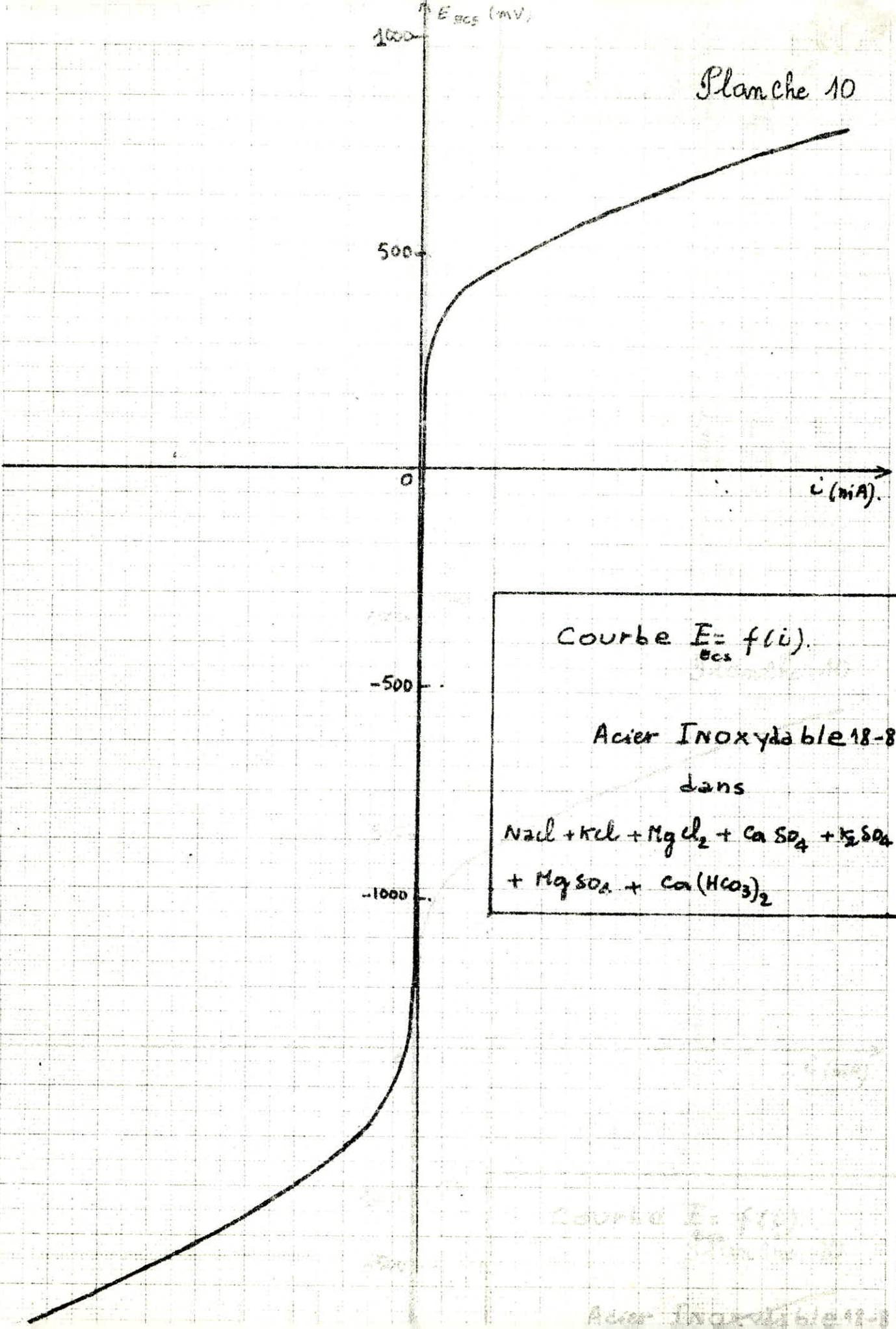


Courbes $E_{res} = f(t)$.

INOX
 $KCl + NaCl + MgCl_2 + CaSO_4$
 $+ MgSO_4 + K_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2$

Planche 08

Planche 10

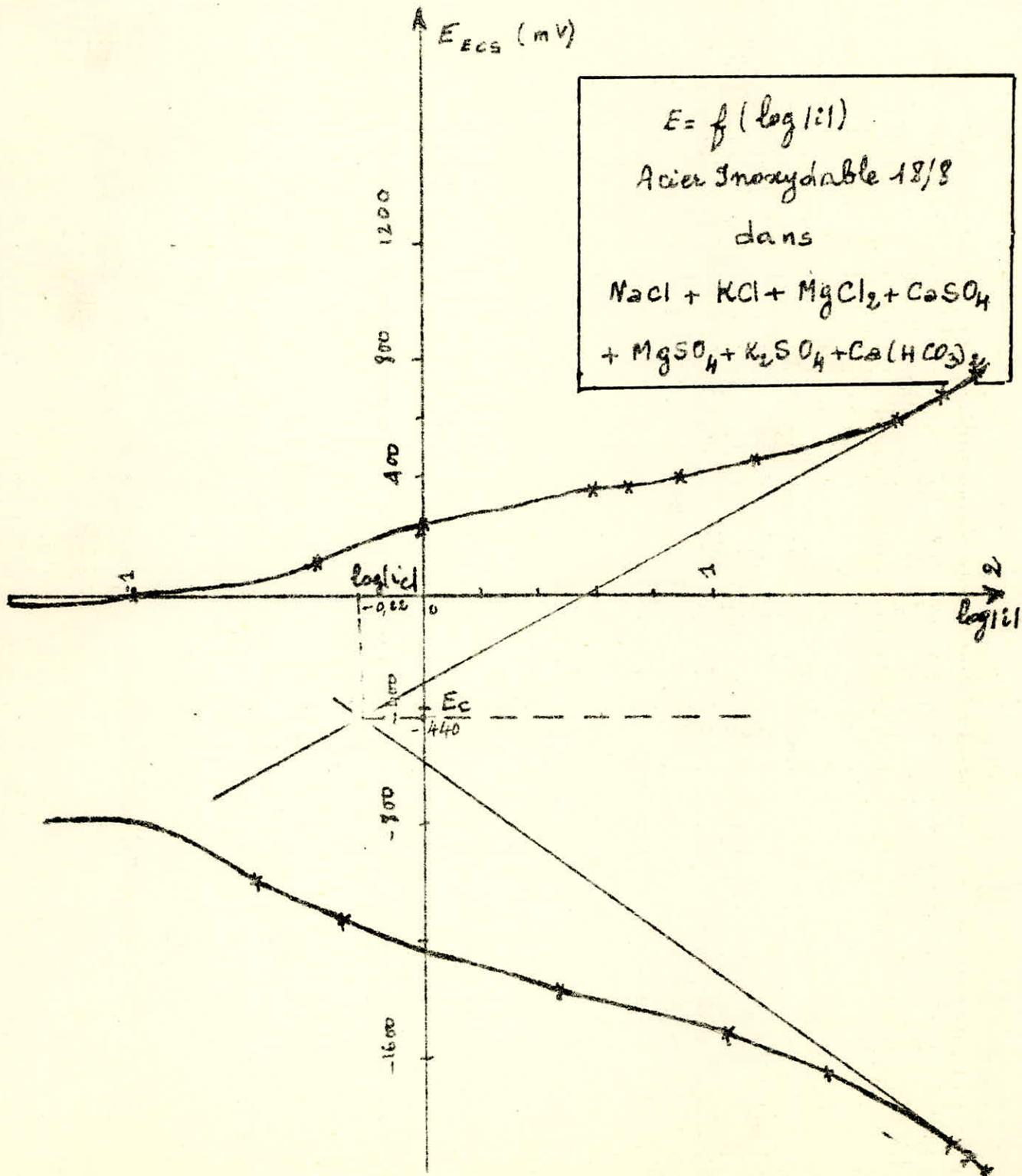


Courbe $E_{ECS} = f(i)$.

Acier Inoxydable 18-8

dans

$\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
 $+ \text{MgSO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$



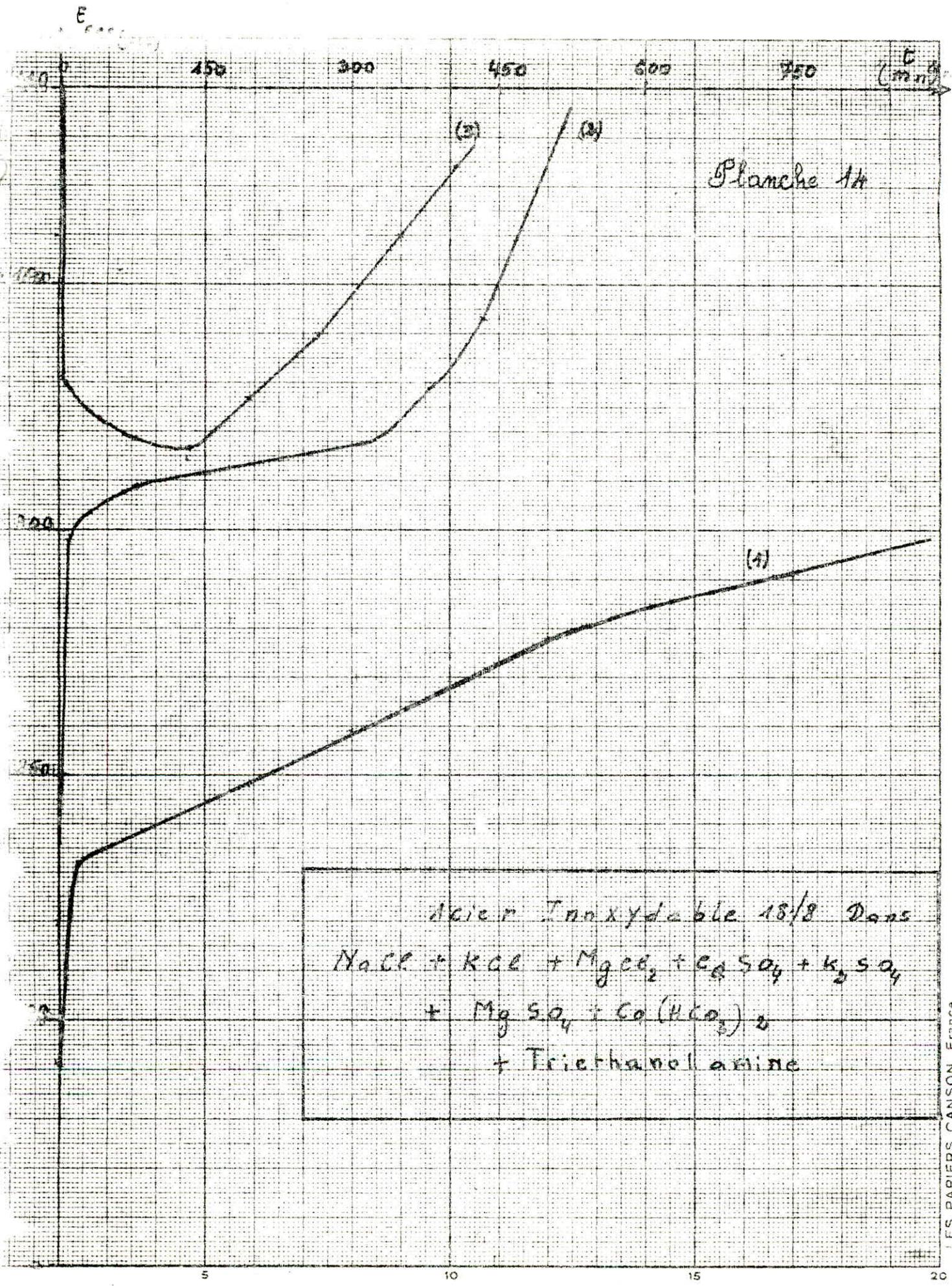
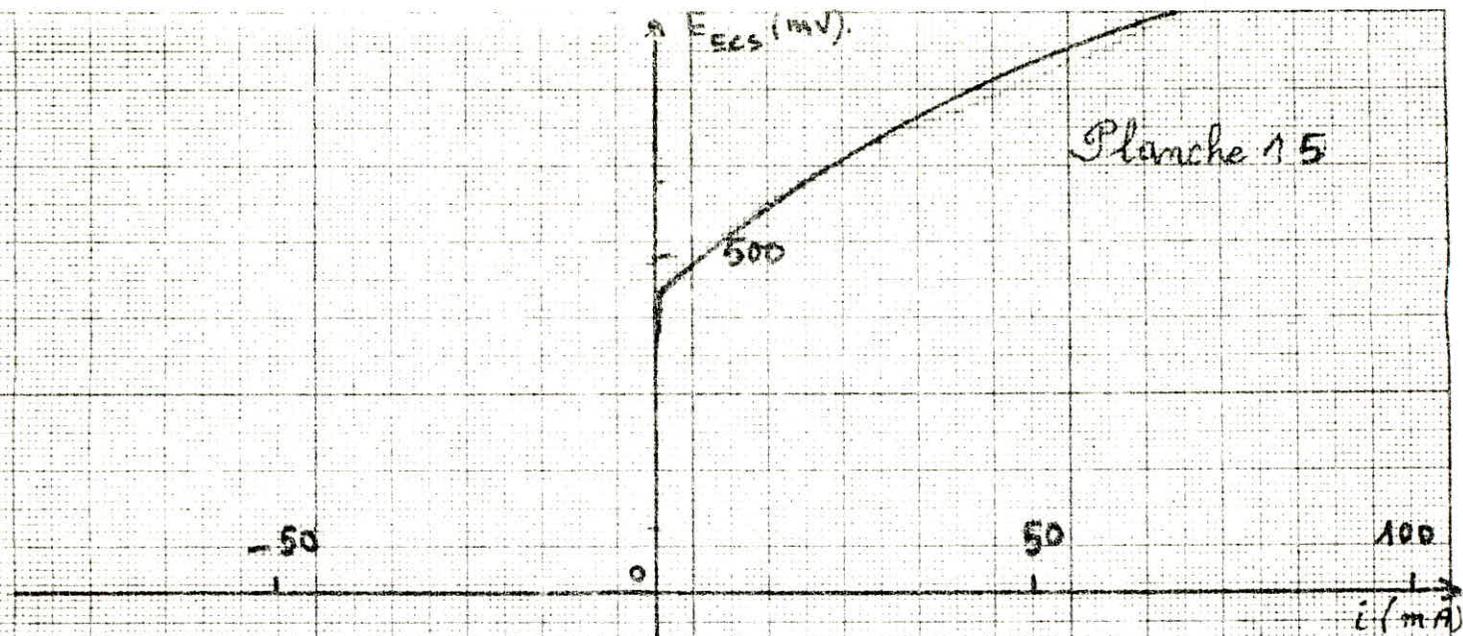


Planche 14

acier Inoxydable 18/8 dans
 $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
 $+ \text{MgSO}_4 + \text{Co}(\text{HCO}_3)_2$
 $+ \text{Triéthanolamine}$



$E = f(i)$

Acier Inoxydable 18/8 Jans
 NaCl + KCl + $MgCl_2$ + $CaSO_4$ +
 K_2SO_4 + $MgSO_4$ + $Ca(HCO_3)_2$
 + Triéthylamine $5 \cdot 10^{-2} M$

-1000

-2000

E_{ECS} (mV)

$E = f(\log i)$

Acier Inoxydable 18/8
dans

$\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4 + \text{CaSO}_4$
 $+ \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{triéthanolamine } 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

1000

0

1

-1000

-2000

Plaque 16

1971

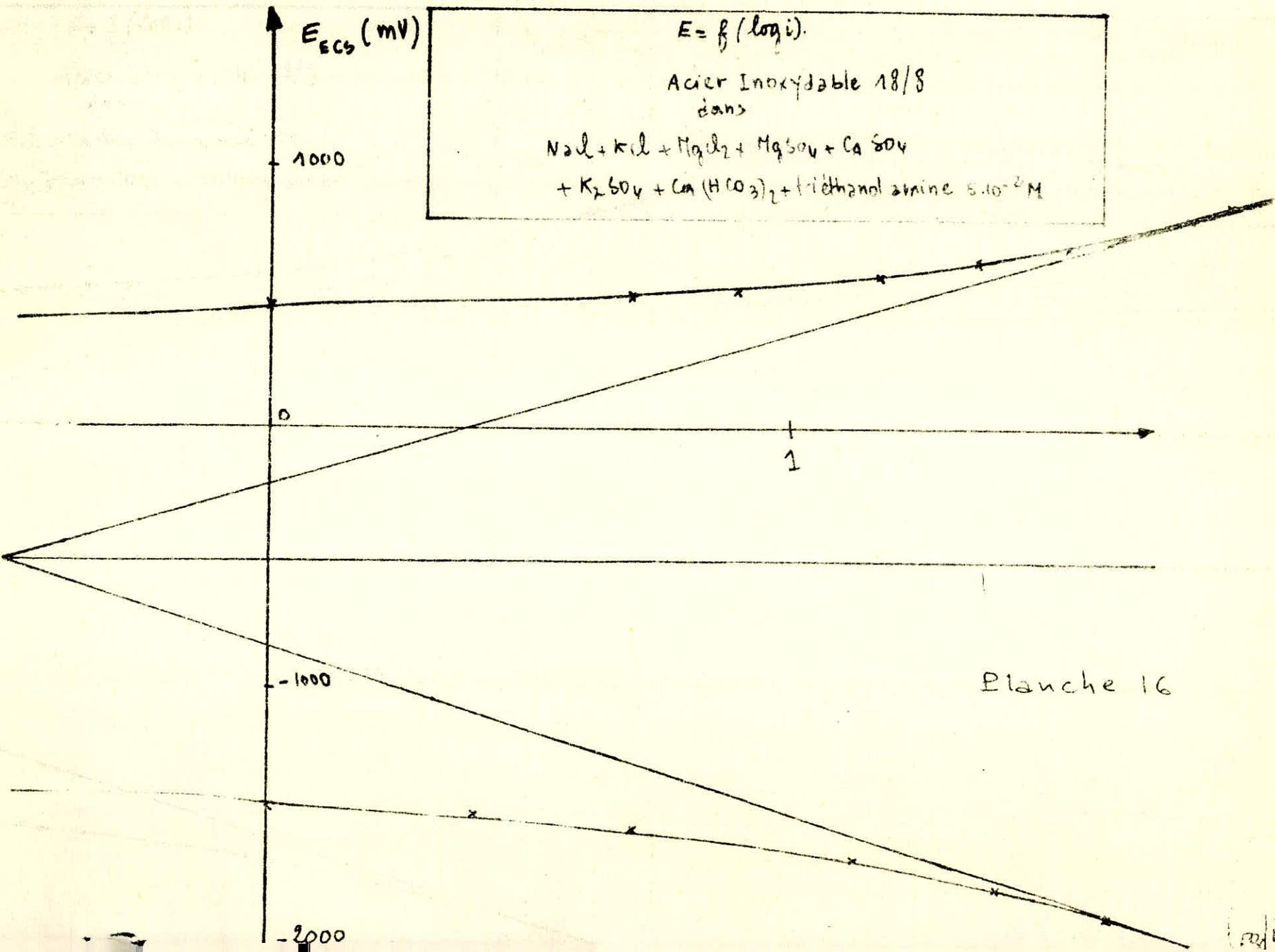
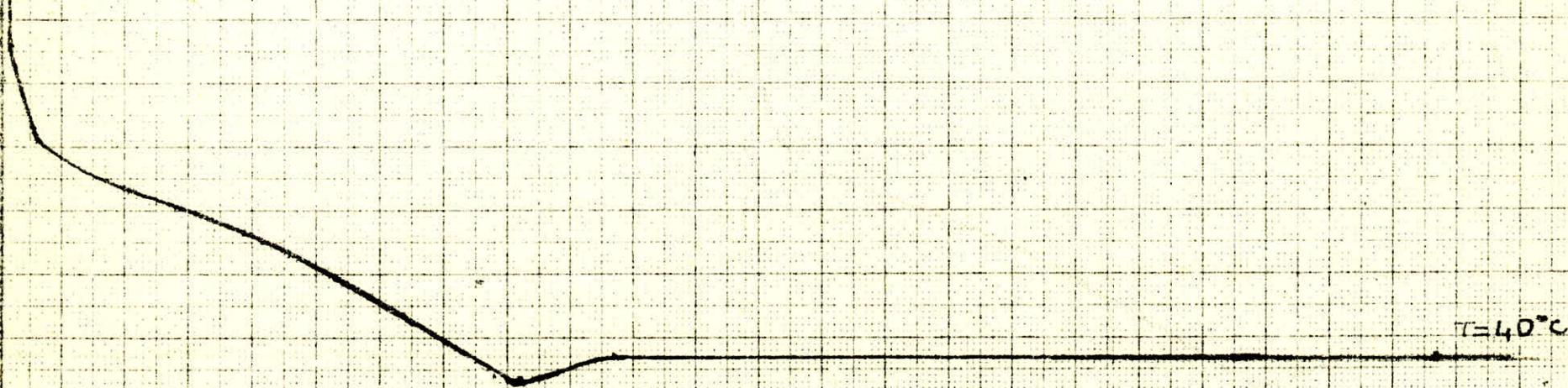


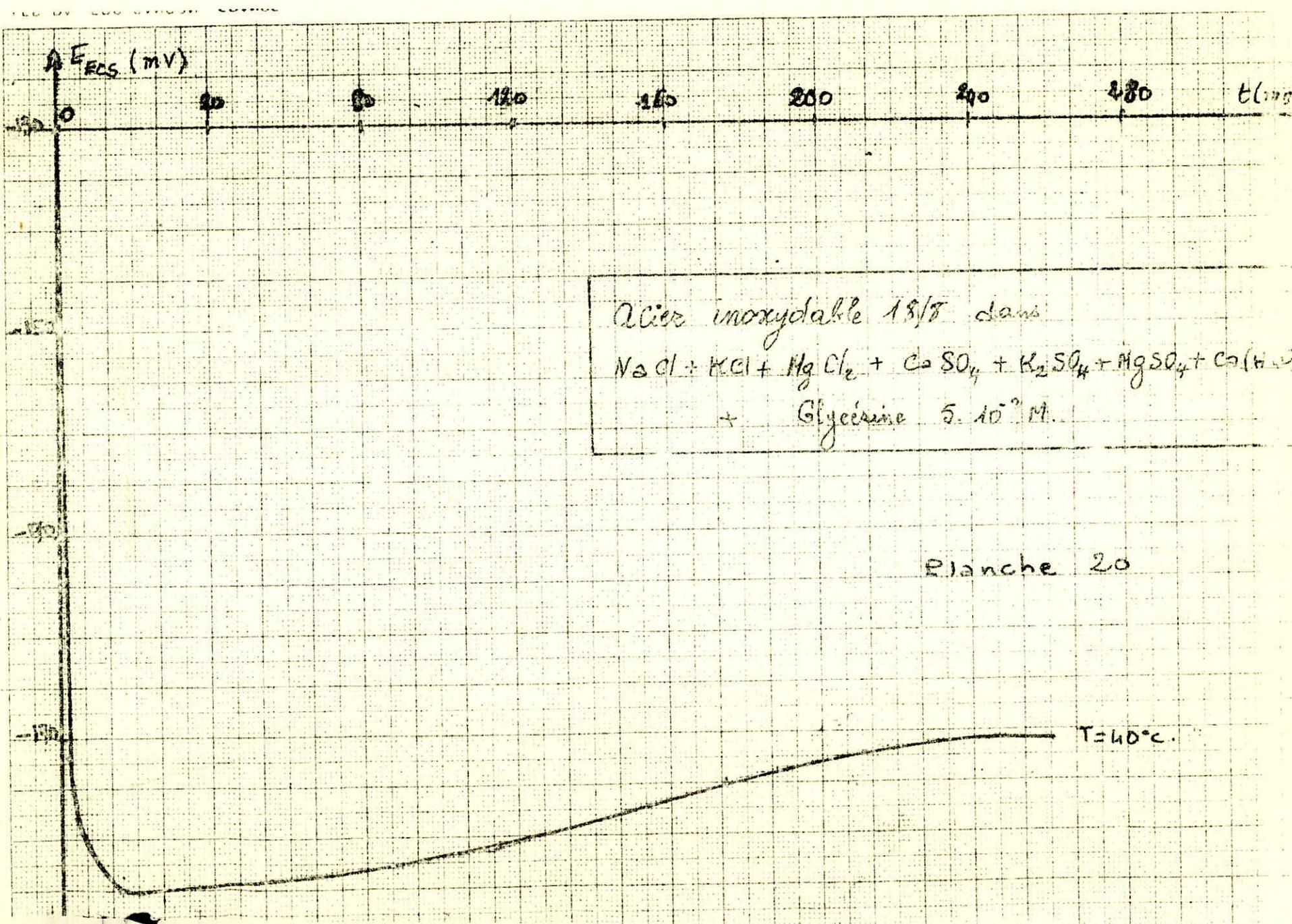


Planche 18

Acier Inoxydable 18/8 + résine E-40
 dans $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaSO}_4$
 $+ \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$



$T=40^\circ\text{C}$



Acier inoxydable 18/8

Sans inhibiteur

Solutions		Perte de poids (mg)	t (mn)	vitesse de diss (mg/h.dm ²)	i cal (mA)	
1	20°C					
	40°C					
2	20°C					
	40°C					
3	20°C					
	40°C					
4	20°C					
	40°C					
					TAFEL	
					i (mA)	v (mg/h.dm ²)
					0,766	79

Avec inhibiteur

inhibiteurs	Perte de poids (mg)	t (mn)	vitesse de diss (mg/h.dm ²)	i cal (mA/cm ²)
Triethanolamine				
0,01 M ; 20°C	8,1	1300	3	28,5
0,05 M ; 20°C	2,7	850	1,5	14,5
0,05 M ; 40°C	2,7	650	2	19,06
Glycérine				
0,05 M 40°C	4,3	260	8	75,9
Resine				
40°C	15,3	1130	6,5	62,1

*TAFEL $i = 10^{-2} \text{ mA} / 0,785 \text{ cm}^2 = 12,7 \text{ mA/cm}^2$

$v = 1,3 \text{ mg/h.dm}^2$

Courbes E=f(t) :

- Constatations :

- Cl^- : A 20°C , la courbe descend pendant un temps relativement long puis remonte légèrement pour se stabiliser à une certaine valeur de potentiel. A 40°C , la courbe décroît puis remonte légèrement et décroît encore jusqu'à une valeur correspondant à un palier. Quand on ajoute MgCl_2 , la courbe à 20°C décroît et se stabilise à un palier. Quant à la courbe à 40°C , elle décroît jusqu'à une valeur très faible puis remonte rapidement à un certain point et la décroissance continue.
- $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{=}$: les courbes décroissent à partir d'un certain potentiel puis arrivent à un palier. On notera que la courbe pour 40°C se situe au-dessus de celle à 20°C .
- Mélange complet : Les courbes accusent toujours une décroissance; la courbe à 20°C arrive à un palier assez rapidement, par contre celle pour 40°C elle ne se stabilise qu'après une remontée légère.

- Interprétation :

- Cl^- : Pour la courbe à 40°C , on peut avancer que la légère croissance correspond à un recouvrement de la surface de l'éprouvette par une couche de NaCl qui se serait déposée mais qui se redissout et on a une décroissance. Le palier correspondrait à une compensation des effets de O_2 formateur d'une couche protectrice et des effets d'ions à action destructrice. On explique la courbe à 20°C par une modification accidentelle des conditions expérimentales.
- $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{=}$: On a rapidement un palier qui correspond à une neutralisation des effets d'ions et de O_2 .
- $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{=} + \text{HCO}_3^-$: La courbe à 20°C a la même explication que la précédente. Pour celle relative à une température de 40°C , on peut avancer que la légère remontée correspond à une éventuelle déposition des carbonates à cette température.

Nous ne disposons malheureusement pas des mesures de pertes de poids afin de déterminer la vitesse de dissolution.

Courbes $E=f(\log i)$

Pour le courant de corrosion de l'acier inoxydable dans une solution complète d'ions, on trouve un courant de corrosion de 0,6 mA .

INHIBITEURS

Courbes $E=f(t)$:

- . Triéthanolamine : La courbe 1 est relative à une concentration de 10^{-2} M ; elle part d'un certain potentiel et commence à croître continuellement.
La courbe 2, elle, est relative à une concentration de 0,05 M à 20°C.
La courbe 3 concerne une concentration de 0,05 M à 40°C.
- . Glycérine ; la courbe a été tracé à 40°C pour une concentration de 0,05 M. Elle décroît de - 130 mV jusqu'à - 205 mV puis elle remonte légèrement pour se stabiliser à un palier?
- . Résine : la courbe, tracée à 40°C, décroît de - 180 mV jusqu'à un puits se situant à - 297 mV puis remonte très légèrement à un palier situé à - 293 mV.

- Interprétations :

- . Triéthanolamine : La tendance générale est une poussée vers les potentiels élevés. La courbe 3 présente un puits peut-être à cause d'une action combinée de la chaleur à 40°C qui active la vitesse de corrosion par les ions et diminue le taux d'oxygène dissous avant que l'inhibiteur ne commence son action.
- . Les vitesses de dissolution sont les suivantes en mg/hdm²

	<u>0,01 M 20°C</u>	<u>0,05 M 20°C</u>	<u>0,05 M 40°C</u>
vitesse	3	1,5	2
t(&)	1300	850	650

Où t(&) représente l'intervalle de temps sur lequel la vitesse a été calculée.

- Glycérine : Le palier tardant à s'établir, on peut considérer que la corrosion n'est que faiblement ralentie. En effet la mesure de la perte de poids nous donne une vitesse de dissolution de 8 mg/h.dm^2 calculée sur 260 mn.
- Résine : Là aussi le palier tarde à s'établir et on peut avancer les mêmes explications que précédemment. La vitesse de dissolution est de $6,5 \text{ mg/h.dm}^2$.

Courbes $E = f(\log i)$:

La courbe a été tracée pour une solution complète et $0,05M$ d'inhibiteur. On trouve un courant de corrosion de $0,27 \text{ mA}$.

Conclusion :

L'acier inoxydable se corrode faiblement dans l'eau de mer mais une tendance à la piqure a été observée. En employant un inhibiteur tel que la triéthanolamine on réduit de beaucoup cette attaque. Des considérations économiques permettront de définir ses limites d'emploi.

Remarques générales

- 1) pH: d'après les valeurs trouvées qui sont inférieures à 7 et même à 6, on constate en regardant les diagrammes de Loubain que l'on n'a pas précipitation d'hydroxydes.
- 2) Agitation: Après tracé des courbes $F = f(\log i)$, on constate que l'on a seulement une polarisation d'activation. Ceci est possible car la polarisation de concentration ne peut exister que lorsque il n'y a pas d'agitation, ce qui n'est pas notre cas.
- 3) Allure des courbes: celle-ci est conforme avec le principal type proposé par Bernard.

C O N C L U S I O N

La corrosion étant un phénomène très complexe, surtout en eau de mer, il convient de considérer tous les facteurs pouvant influencer sur ce processus de dégradation. C'est pour cette raison qu'il faut apporter un soin particulier dans la conduite des essais et l'interprétation des résultats. Il faut souligner aussi que cette étude de laboratoire est importante car elle permet d'aborder le problème à l'échelle industrielle avec déjà les notions nécessaires.

Pour une application pratique, on peut envisager l'étude de la corrosion des circuits de réfrigération par l'eau de mer. Des travaux antérieurs ont montré que l'aluminium (1) supporte assez bien l'action de l'eau de mer, que le cuivre (1) résiste à une eau coulant à faible vitesse (1 m/s) et que l'acier inoxydable 18/8 est sujet à une légère corrosion par piqûre (1).

Cependant ces trois métaux sont susceptibles d'être utilisés avec un inhibiteur en considérant :

- Le domaine de stabilité et la solubilité des inhibiteurs.
- La conductivité thermique des métaux.
- Le prix de revient des installations.

En consultant les tableaux en annexe, on déterminera le type de métal et le type d'inhibiteur à utiliser pour une installation donnée. L'emploi des inhibiteurs se fera avantageusement en utilisant un circuit fermé pour le recyclage des substances.

COMPOSITION en g/kg d'eau de mer.

NaCl : 27,0

KCl : 0,5

MgCl₂ : 3,2

MgSO₄ : 1,6

CaSO₄ : 1,3

K₂SO₄ : 0,8

Ca(HCO₃)₂ : 0,1

Inhibiteurs Utilisés

Dodécylamine:

Adsorption sur $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{NiO}$.

B. AR. BURKIN and G. HUSLEY.

J. Chem. Soc 1963 - 188 - 1004-23

2-Mercapto Benzothiazol:

Cuivre en milieu peu acide

M^{lle} S. Thibault, M. J. Talbot. 42^{ème}

Communication au 5^{ème} Congrès Européen de la Corrosion.

Triéthanolamine

Glycérine

} N. HACKERMAN and EL. Cook
J. Electrochem. Soc. U.S.A 1950.97-1

Résine époxyde réticulée:

Prof. Dr. Ing. G. MENGES
et W. SCHNEIDER.

Sciences et Techniques, revue
de l'Ingénieur 15.9.74.

Paramètres des inhibiteurs

Substances	Fusion	Ebullition	Solubilité
Glycérine	20°C	290°C	∞
Résine	Stable jusqu'à 120°C		
2-Mercapto Benzothiazole	179°C		soluble dans NaOH + KOH
Dodécyldiamine	27°C	259°C	facilement soluble
Eriéthanolamine	20°C	277°C/150mm	∞

Paramètres des métaux

Métaux	densité g/cm ³	Conduct. therm. Kcal. m/h. m ² . °C	charge de rupture kg/mm ²
Cuivre	8,93	335	25
Aluminium	2,7	198	≈ 10
Acier Inoxydable 18/8	7,9	~ 14	≈ 58

Résine { 1,2 g/cm³
0,137 kcal. m/h. m². °C

Quelques produits de solubilité

métal	Réactions	K
Al	$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$	$1,9 \cdot 10^{-33}$
Cu	$\frac{1}{2} Cu_2O + \frac{1}{2} H_2O \rightleftharpoons Cu^+ + OH^-$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
	$CuCl \rightleftharpoons Cu^+ + Cl^-$	$1,85 \cdot 10^{-7}$
	$CuCl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Cl^-$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
	$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2OH^-$	$5,6 \cdot 10^{-20}$
	$CuCO_3 \rightleftharpoons Cu^{2+} + CO_3^{2-}$	$1,37 \cdot 10^{-10}$
Fe	$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^-$	$1,65 \cdot 10^{-15}$
	$FeCO_3 \rightleftharpoons Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	$2,11 \cdot 10^{-11}$
	$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$	$4 \cdot 10^{-38}$

BIBLIOGRAPHIE

1. Conférences sur les problèmes de corrosion ; IAP 1968
2. " techniques " ; IAP 1969
3. Contribution à l'étude de la corrosion du fer en milieu carbonaté ; G.Nezzal, Alger 1972.
4. Contribution à l'étude de la corrosion de l'acier inox 18/8 en milieu sulfurique et carbonaté sous diverses proportions ; G.Portal, Alger 1974.
5. Atlas d'équilibres électrochimiques ; M.Pourbaix , Gauthier-Villars, Paris 1963.
6. Métallurgie générale ; J.Benard, Masson et C^{ie} 1969.
7. Théorie et méthodes d'essais de la corrosion des métaux ; G.V. Akimov, Dunod 1957.
8. Paramètres électrochimiques et méthodes d'étude de la corrosion des métaux et alliages ; IEP 1968.
9. Chimie, Génie Chimique ; techniques de l'ingénieur, T.3, 1965.
10. Les réactions électrochimiques , méthodes électrochimiques d'analyse ; G.Charlot, Mme.J.Badoz-Lambling, B.Tremillon, Masson et C^{ie} 1959.
11. Cours de Chimie, tome 1 ; M.Garric, Dunod 1970.
12. Cours d'électrochimie ; Mme Nezzal, Ecole Polytechnique, Alger 1973-1974.
13. Cours de Chimie analytique ; M.David, Ecole Polytechnique, Alger 1974-1975.
14. Sciences et techniques, revue de l'ingénieur ; N°16 nouvelle série, 15/9/1974, ICF.
15. J. Houriez ; *Etat actuel des méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion 1964.*

